This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 102 MÄRZ 1943 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII JUL 19 LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft.** Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. Carl W. Correns).

von Engelhardt, W. (Göttingen), Zur Theorie der Thixotropie (mit 5 Abb.) 217

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Umstätter, H. (z. Z. Leipzig), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VI. Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer Systeme (mit 7 Abb.) . . 232

Aus dem Pharmakologischen Institut der Königlichen Universität Modena, Italien.

Zamboni, Petronio (Modena, Italien), Die Strukturviskosität der Mucine und ein neuer Apparat zu ihrer Messung (mit 4 Abb.) . 246

Aus der kolloidchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Gent, Belgien.

Verstraete, E. O. K. (Gent, Belgien), Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, I. Beitrag zur Kenntnis des Ionenaustausches in lyophoben kolloiden Systemen (mit 6 Abb.) 251

Aus dem Laboratorium für Biochemie und angewandte Chemie der Universität Saragossa.

Laguarta, Eduard Mª Galvez (Saragossa, Spanien), Eine Abänderung der Auszählmethode zur Bestimmung von Teilchenzahlen 268

Skaupy, Franz (Berlin-Lichterfelde), Dispersoid-chemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen, II. 269

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Ueberreiter, Kurt (Berlin-Dahlem), Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen (mit 22 Abb.) 272

Aus der Arbeitsstätte für Virusforschung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Biochemie und Biologie, Entomologische Zweigstelle Oppau.

Bergold, G. (Oppau), Röhrchen und Meßzelle zur Ultrazentrifuge aus Superpolyamid (mit 1 Abb.) 292

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, Karl A. G. (Hamburg), Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942 I. (mit 1 Abb.) . . . 293

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U

Referate:

I. Grenzschichtforschung 298
II. Film- und Fadenforschung 298
III. Kolloidforschung 299
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 300
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 301
VI. Biochemie und Medizin. 302
VII. Technische Kolloidforschung 306

Bücherbesprechungen:

Medizin und Chemie, Band IV, 1942. Abhandlungen a. d. Medizinisch-chem. Forschungsstätten der I.G. Farbenindustrie A.G. 312

Fonio, A., und J. Schwendener, Die Thrombozyten des menschlichen Blutes und ihre Beziehung zum Gerinnungs- und Thrombosevorgang 312

Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Vierte neu bearbeitete Auflage 313

Weihrich, R., Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, 3., umgearbeitete und erweiterte Auflage 313

Richter, H., Thermochemische Untersuchungen der Klinkerbildung des Portlandzementes

Kwasnik, Die Explosivstoffe 313

Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. 3. verbesserte und ergänzte Auflage 313

Facius, W., Nährstoff-, Kalorien- und Preistabellen für die Nährwert-Kontrolle 314

Möllering, C. H., und C. Lüttgen, Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, besonders für Waschzwecke 314

Peters, G., Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung 315

Patent-Teil

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Kainer, F. (Krczil), Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern (Schluß) . . . 315

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, VII. Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer und makromolekularer Systeme.

Verstraete, E. O. K., Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, II.

Meyer, Karl A. G., Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942, II.

Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.

Gustavson, K. H., Die Natur der Formaldehyd-Verbindung der Eiweißkörper.

Scheele, W., M. Alfeis und L. Lahaye, Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser. I. Mitteilung.

Spacu, G., und E. Popper, Refraktometrische Untersuchungen von drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat.

Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd.

Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, I. nnd II.

Hermans, J. J., Über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen.

Bruni, G., Die Kohäsion des festen Benzols am Schmelzpunkt, I.

Bruni, G., Das aus der Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht des festen Benzols, II.

Riedel, G., Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate.

Harms, H., Ein Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen.

Hofmann, U., Über die „Formel" der Graphitsäure.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII.

Balarew, D., und M. Nikolow, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV. Die Frage über die Reaktionen im festen Zustande.

Brenschede, W. Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Erbring, H., S. Broese und H. Bauer, Rheologische Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung.

Samec, M., Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, VIII.

Kruyt, H. R., und M. A. M. Klompé, Solkonzentration und Flockung beim AgJ-Sol.

Hamdi, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd.

Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 6—9 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.
Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13176, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

102. Band März 1943 Heft 3

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. Carl W. Correns).

Zur Theorie der Thixotropie.

Von Wolf v. Engelhardt (Göttingen).

(Eingegangen am 6. November 1942)

1. Experimentelle Tatsachen.

Thixotrop nennt man ein aus kleinen festen Teilchen und einer Flüssigkeit bestehendes System, das in Ruhe zu einem starren Gel erstarrt, bei geringer Erschütterung jedoch zu einer dünnflüssigen Suspension wird. Diese Umwandlung erfolgt nach den bisherigen Untersuchungen ohne merkbare Wärmetönung und ist völlig reversibel.

Die theoretischen Erörterungen über die Ursache der Thixotropie wurden bisher vornehmlich auf Grund experimenteller Untersuchungen an Systemen aus kolloiden Teilchen in wässerigen Lösungen angestellt [eine Übersicht über die Literatur gibt Philippoff (1)]. Im Rostocker Mineralogischen Institut wurde nun unter Prof. Correns durch Winkler (2) eine Arbeit durchgeführt, die neues experimentelles Material über die Erscheinung der Thixotropie beibringt. Das Neuartige der Winklerschen Versuche liegt im wesentlichen darin, daß Winkler erstens außer Wasser andere reine Flüssigkeiten untersuchte, und daß er zweitens als feste Teilchen verschiedene definierte Mineralarten verwendete, die von mikroskopischer Größenordnung waren, so daß sich über ihre Gestalt Genaueres aussagen ließ.

Als Maß für die Thixotropie wurde bisher von den meisten Autoren die „Erstarrungszeit" benutzt, d. h. diejenige Zeit, in der das einmal durch Schütteln verflüssigte Gel soweit verfestigt ist, daß es beim Umkehren eines Reagenzglases durch sein eigenes Gewicht nicht mehr fließt. Von Winkler wurde als bequemer feststellbare Maßzahl für die Thixotropie eines Systems das Verhältnis $V_{Fl} : V_{Sub}$ eingeführt, das folgendermaßen definiert ist: V_{Fl} ist dasjenige Flüssigkeitsvolumen, das mit dem Volumen V_{Sub} der festen Phase ein thixotropes System ergibt, dessen Erstarrungszeit gerade 1 Min. beträgt. Dieses im folgenden der Kürze halber mit T bezeichnete Verhältnis ist also um so größer, je höher die Thixotropie eines Systems ist.

In der ersten Spalte der Tabelle I sind die von Winkler ermittelten T-Werte für Systeme zusammengestellt, die aus Kaolinitteilchen ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) und den verschiedenen Flüssigkeiten bestehen. Die Thixotropie ändert sich also stark mit der Natur der Flüssigkeit: so kann ein System aus Kaolinit und Hexan im Gelzustand etwa 7 mal soviel Flüssigkeit binden als ein System aus Kaolinit und Butylalkohol. Eine Deutung für dieses verschiedenartige Verhalten der Flüssigkeiten steht noch aus.

Tabelle I. (Die T-Werte sind an der Kaolinitprobe C bestimmt.)

	T	H'
1. Hexan	21,4	109
2. Heptan	19,0	—
3. Xylol	16,4	—
4. Benzol	15,2	103
5. CCl_4	13,2	100
6. Nitrobenzol	11,8	95
7. Wasser	10,4	100
8. Azeton	10,25	95
9. Methanol	9,2	87
10. n-Propanol	7,2	—
11. Äthanol	6,7	87
12. iso-Pentanol	4,9	71
13. n-Butanol	3,3	67

Es wurde nun anläßlich der Untersuchung der Schleifhärte des Quarzes in verschiedenen Flüssigkeiten, über die an anderer Stelle (3) ausführlich berichtet wird, eine ganz ähnliche Reihenfolge der Flüssigkeiten bezüglich der Härte des Quarzes in ihnen festgestellt. Es ist der Plan dieser Arbeit, den Ursachen dieser Parallelität nachzugehen und dadurch einen Beitrag zur Theorie der Thixotropie zu liefern.

Die Schleifhärte des Quarzes wurde dadurch ermittelt, daß Quarzkristalle parallel zur Basis (0001) bei konstantem Druck mit einer abgewogenen Karborundmenge (SiC) eine bestimmte Zeit lang in verschiedenen Flüssigkeiten geschliffen wurden. Es ergab sich, daß der so erzielte Abschliff in hohem Maße von der Schleifflüssigkeit abhängig war. Die Schleifhärte des Quarzes ist also nicht eine eindeutige Materialkonstante, sondern ist stets auf ein bestimmtes Schleifmedium zu beziehen. Als Maßzahlen für die Schleifhärte werden im folgenden die relativen Härtezahlen H' benutzt. Sie beziehen sich auf die Schleifhärte des Quarzes in destilliertem

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Wasser, die = 100 gesetzt wurde. Die Schleifhärte ist definiert als der reziproke Wert des durch den geschilderten Schleifprozeß pro cm² Schleiffläche erzielten Volumverlust des Quarzkristalls.

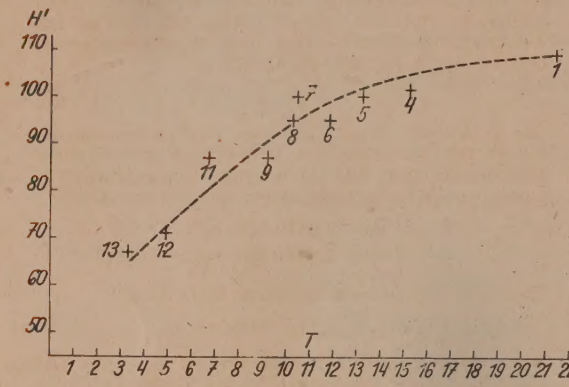


Fig. 1
Beziehung zwischen den Maßzahlen für Quarzhärte (H') und Thixotropie (T) verschiedener Flüssigkeiten (vgl. Tabelle I).

In der Tabelle I und in der Fig. 1 sind die Maßzahlen für die Thixotropie (T) und die Quarzhärte (H') miteinander in Beziehung gesetzt. Man erkennt, daß die H'- und T-Zahlen einander deutlich symbat sind. Das heißt: diejenigen Flüssigkeiten, in denen die Schleifhärte hoch ist, ergeben Systeme hoher Thixotropie und umgekehrt. Dabei sei zunächst die Tatsache, daß sich die H'-Zahlen auf Quarz und die T-Werte auf Kaolinit beziehen, daß also genau genommen Systeme mit verschiedenen festen Phasen miteinander verglichen werden, für eine Besprechung am Schluß des Abschnitts 4 zurückgestellt.

Welche Schlüsse kann man nun aus diesem offensichtlichen Zusammenhang zwischen Schleifhärte und Thixotropie ziehen? Zur Beantwortung dieser Frage sei zunächst die in (3) ausführlicher mitgeteilte Theorie der Abhängigkeit der Härte von der Schleifflüssigkeit und die Theorie der Thixotropie in Kürze mitgeteilt.

2. Schleifhärte und Grenzflächenspannung Fest/Flüssig.

Man kann annehmen, daß durch die Zerreißvorgänge beim Schleifen Quarzoberflächen geschaffen werden, die freie Ladungen (unabgesättigte Gitterionen) enthalten. Diese wirken auf die Flüssigkeitsteilchen ein und bewirken eine Polarisation und eine Anreicherung derselben in der Nähe der Phasengrenzfläche. Die Polarisation besteht in einer Deformation (Verschiebungspolarisation) und, sofern sie elektrisch asymmetrisch gebaut sind, einer Orientierung (Orientierungspolarisation) der Flüssigkeitsteilchen. Diese Vorgänge in der Flüssigkeit setzen den Energiegehalt des an der Grenzfläche wegen der freien Ladungen bestehenden elektrischen Feldes herab. Der Gehalt an potentieller Energie dieses Feldes wird um so geringer sein, je „besser" die Flüssigkeitsteilchen den von der festen Oberfläche ausgehenden Kräften zu folgen vermögen. Desto niedriger wird dann auch die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig, d. h. die zur Erzeugung einer Einheit der Grenzfläche aufzuwendende Arbeit. Die der Grenzflächenspannung entsprechende Arbeit muß vom Schleifprozeß geliefert werden. Der erzielte Abschliff ist also bei konstantem Arbeitsaufwand am größten (resp. die Schleifhärte H' ist am kleinsten), wenn in solchen Flüssigkeiten geschliffen wird, deren Teilchen am vollständigsten mit den freien Ladungen in Reaktion zu treten vermögen. Die Schleifhärtezahlen H' sind relative Maße für die direkt noch nicht meßbare Grenzflächenspannung Fest/Flüssig.

3. Thixotropie.

a) Allgemeine Vorstellungen. Nach der Vorstellung Wo. Ostwalds (4), der sich auch Winkler (2) anschließt, befindet sich das thixotrope Gel in einem gewissen Ordnungszustand. Von Teilchen zu Teilchen wirkende Kräfte rufen eine Orientierung derselben gegeneinander hervor, und die Flüssigkeit ist in dieser Struktur fest eingebaut. Dieser Zustand kann jedoch leicht gestört werden. Eine geringe Erschütterung genügt schon, um die gegenseitige Orientierung der Teilchen wieder aufzuheben. Die Wärmebewegung hat dann für eine Weile die Oberhand, und es entsteht die ungeordnete dünnflüssige Suspension. Nach einiger Zeit — der „Erstarrungszeit" — fallen die Teilchen jedoch wieder in die energetisch günstigeren Lagen gegenseitiger Orientierung zurück und das System wird zum Gel. Daß die festen Teilchen bei der thixotropen Erstarrung zunächst ihre translatorische und dann ihre rotatorische Brownsche Bewegung verlieren, kann man nach Szegvari und Schalek (5) an Eisenoxydsolen und nach Hauser (6) an Bentonitsuspensionen im Ultramikroskop beobachten. Dieselben Beobachtungen ergeben auch, daß sich die Teilchen in einem thixotrop erstarrten Gel keineswegs etwa berühren, sondern weit voneinander entfernt ihre Beweglichkeit verlieren.

Wie weit nun die einzelnen Teilchen in einem thixotropen Gel voneinander entfernt sind, läßt

sich aus den Winklerschen Daten in erster Annäherung berechnen. Es muß dabei natürlich herauskommen, daß die mittlere Entfernung der Kaolinitteilchen in den Gelen mit 1 Min. Erstarrungszeit um so größer ist, je höher der T-Wert des Systems ist.

Zum Zweck einer solchen Berechnung müssen zunächst die von Winkler durch Korngrößenanalyse mit der Odén-Waage festgestellten Äquivalentradien in die wahren Dimensionen der blättchenförmigen Kaolinitteilchen umgerechnet werden. Bei der Sedimentationsanalyse mit der Odén-Waage werden zunächst einmal nur die Fallgeschwindigkeiten der Teilchen bestimmt. Aus der registrierten Sedimentationskurve läßt sich ableiten, wieviel Teilchen innerhalb bestimmter Bereiche von Fallgeschwindigkeiten vorhanden sind. Die Umrechnung in Teilchengrößen geschieht dann üblicherweise so, daß man annimmt, die Teilchen hätten Kugelgestalt. Es ist dann jeder gemessenen Fallgeschwindigkeit ein fiktiver „Äquivalentradius" zuzuordnen. Die in der Winklerschen Arbeit gebrachten Korngrößenverteilungen beziehen sich auf solche Äquivalentradien. Die Kaolinitteilchen haben aber Blättchengestalt, weichen also sehr stark von der Kugelform ab. Um die wahren Dimensionen der Kaolinitblättchen aus den Äquivalentradien zu bestimmen, ist es nötig, die Beziehungen zwischen der Größe eines Blättchens und dem Radius einer gleich schnell sinkenden Kugel zu kennen.

Nach Oberbeck (7) ergeben sich für den Widerstand einer unendlich dünnen Kreisscheibe vom Radius r_s bei kleinen Reynoldsschen Zahlen die Ausdrücke:

$$W_\perp = 16\,\eta\, r_s v; \quad W_\parallel = 10{,}67\,\eta\, r_s v. \qquad [1]$$

η ist die Viskosität der Flüssigkeit und v die Geschwindigkeit. $W_\perp$ bezieht sich auf den Fall, daß die Bewegung senkrecht zur Scheibenfläche erfolgt, $W_\parallel$ gilt für den Fall einer Bewegung parallel der Scheibenfläche. Um diese Gleichungen anzuwenden, sei nun angenommen, daß die Kaolinitblättchen Kreisscheiben seien, deren Dicke sehr gering ist. Zwischen der Dicke s und dem Scheibenradius r_s bestehe das konstante Verhältnis q:

$$s = r_s \cdot q. \qquad [2]$$

Als plausibler Wert wird $q = 0{,}01$ angenommen. Durch Gleichsetzung von Widerstand und Gewicht erhält man dann aus [1] folgende Sinkgeschwindigkeiten von Kaolinitblättchen in Wasser bei 20° C:

$$v_\perp = 3{,}051 \cdot 10^2 \cdot r_s^2$$
$$v_\parallel = 4{,}576 \cdot 10^2 \cdot r_s^2.$$

Daraus ergibt sich ein mittlerer Wert:

$$v_s = 3{,}813 \cdot 10^2 \cdot r_s^2.$$

Für eine Kaolinitkugel vom Radius r_k ergibt sich unter denselben Bedingungen eine Sinkgeschwindigkeit von:

$$v_k = 3{,}458 \cdot 10^4 \cdot r_k^2.$$

Hieraus erhält man die gesuchte Beziehung zur Umrechnung des Äquivalentradius r_k in den zugehörigen Radius r_s einer Kreisscheibe, deren Dicke zum Radius sich wie 1:100 verhält:

$$r_s = 9{,}671 \cdot r_k. \qquad [2]$$

Auf dieser Grundlage sind in der Tabelle II die Winklerschen Äquivalentradien der von ihm untersuchten Kaolinitproben a, b, c, d, e in

Tabelle II.

Fraktion: Blättchenradius in μ	Mittlerer Blättchenradius (μ)	Mittlere Blättchendicke (μ)	a Gew.-Proz.	a cm² Oberfläche	b Gew.-Proz.	b cm² Oberfläche	c Gew.-Proz.	c cm² Oberfläche
540 — 310	410	4,1						
310 — 170	230	2,3						
170 — 97	130	1,3						
97 — 54	72	0,72						
54 — 31	41	0,41			17,5	$8{,}58 \cdot 10^3$	35	$1{,}72 \cdot 10^4$
31 — 17	23	0,23	29	$2{,}53 \cdot 10^4$	23	$2{,}01 \cdot 10^4$	17	$1{,}49 \cdot 10^4$
17 — 9,7	13	0,13	13	$2{,}03 \cdot 10^4$	16	$2{,}49 \cdot 10^4$	19	$2{,}97 \cdot 10^4$
9,7 — 5,4	7,2	0,072	20	$5{,}50 \cdot 10^4$	20,5	$5{,}64 \cdot 10^4$	21	$5{,}77 \cdot 10^4$
5,4 — 4,1	4,7	0,047	38	$1{,}63 \cdot 10^5$	23	$9{,}80 \cdot 10^4$	8	$3{,}42 \cdot 10^4$
	O:			$2{,}64 \cdot 10^5$ cm²		$2{,}08 \cdot 10^5$ cm²		$1{,}54 \cdot 10^5$ cm²
			d		e		f	
540 — 310	410	4,1	18,6	$9{,}12 \cdot 10^2$	37,3	$1{,}83 \cdot 10^3$	56	$2{,}75 \cdot 10^3$
310 — 170	230	2,3	—	—	—	—	—	—
170 — 97	130	1,3	1,5	$2{,}34 \cdot 10^2$	2,9	$4{,}51 \cdot 10^2$	4,4	$6{,}74 \cdot 10^2$
97 — 54	72	0,72	1,9	$5{,}24 \cdot 10^2$	3,8	$1{,}05 \cdot 10^3$	5,7	$1{,}57 \cdot 10^3$
54 — 31	41	0,41	24,3	$1{,}20 \cdot 10^4$	13,8	$6{,}77 \cdot 10^3$	3,1	$1{,}52 \cdot 10^3$
31 — 17	23	0,23	13,1	$1{,}15 \cdot 10^4$	9,2	$8{,}02 \cdot 10^3$	5,3	$4{,}62 \cdot 10^3$
17 — 9,7	13	0,13	15,2	$2{,}37 \cdot 10^4$	11,5	$1{,}79 \cdot 10^4$	7,9	$1{,}23 \cdot 10^4$
9,7 — 5,4	7,2	0,072	16,5	$4{,}56 \cdot 10^4$	12,1	$3{,}34 \cdot 10^4$	7,5	$2{,}07 \cdot 10^4$
5,4 — 4,1	4,7	0,047	8,7	$3{,}71 \cdot 10^4$	9,3	$3{,}96 \cdot 10^4$	10,1	$4{,}31 \cdot 10^4$
	O:			$1{,}31 \cdot 10^5$ cm²		$1{,}09 \cdot 10^5$ cm²		$8{,}72 \cdot 10^4$ cm²

Blättchengrößen umgerechnet, die in erster Annäherung die wahre Gestalt der Kaolinitteilchen wiedergeben dürften. Für jede Kaolinitprobe sind in der ersten Spalte die Gewichtsprozente und in der zweiten die Oberfläche (cm^2) sämtlicher Teilchen jeder Fraktion angegeben, wenn die Summe aller Fraktionen gerade 1 cm^3 beträgt. Die insgesamt in 1 cm^3 enthaltene Oberfläche ist als O für jede Probe angegeben.

Die mittlere Dicke der zwischen zwei Kaolinitteilchen befindlichen Flüssigkeitsschicht $\bar{d}_0$ läßt sich dann in erster Annäherung so aus der Gesamtoberfläche der Kaolinitprobe ermitteln, daß man sich vorstellt, die gesamte Flüssigkeitsmenge T des 1 cm^3 Kaolinit enthaltenden thixotropen Gels befinde sich zwischen zwei Kaolinitplatten, deren Oberfläche je $^1/_2 O$ beträgt. Die Platten sind dann um $\bar{d}_0$ voneinander entfernt. Es gilt dann für die Berechnung von $\bar{d}_0$:

$$\bar{d}_0 = \frac{2\,T}{O}. \qquad [3]$$

Auf diese Weise wurden aus den von Winkler an der Kaolinitprobe *c* ermittelten T-Werten (Tabelle I) die mittleren Entfernungen $\bar{d}_0$ der Kaolinitblättchen in den verschiedenen Flüssigkeiten berechnet. In der Tabelle III sind die Werte zusammengestellt.

Tabelle III. Mittlere Entfernung der Kaolinitblättchen voneinander in thixotropen Gelen.

(Kaolinitprobe c)	$\bar{d}_0$ in μ
Hexan	2,78
Heptan	2,48
Xylol	2,14
Benzol	1,98
CCl_4	1,72
Nitrobenzol	1,54
Wasser	1,35
Azeton	1,34
Methanol	1,20
n-Propanol	0,94
Äthanol	0,88
i-Pentanol	0,64
n-Butanol	0,42

Die Bildung eines thixotropen Gels ist nun nicht allein durch die Wirkung attraktiver Kräfte zwischen den festen Teilchen zu verstehen. Wären nur solche wirksam, so würden die Teilchen aneinanderhaften, ohne daß sich eine Flüssigkeitsschicht zwischen ihnen befände. Für die thixotrope Erstarrung ist es aber typisch, daß die Teilchen sich zwar einander nähern, dann aber in einer bestimmten Entfernung voneinander stehen bleiben. Diese Entfernung beträgt bei den Kaolinitgelen Winklers, wie die Tabelle III zeigt, ein Mehrfaches der Dicke der Blättchen. Die Teilchen eines thixotropen Gels verhalten sich also ähnlich wie die Ionen eines Ionengitters, deren Schwerpunkte ebenfalls anziehende Kräfte aufeinander ausüben, sich aber doch nur auf gewisse endliche Abstände nähern können. Es liegt daher nahe, das Verhalten eines thixotropen Gels ebenso wie das der Ionen eines Ionengitters durch eine Anziehungs- und Abstoßungskraft zu deuten, wobei diese Kräfte von der Teilchenentfernung in verschiedener Weise abhängig sind: auf große Entfernung überwiegt die Anziehungskraft, auf geringe die Abstoßungskraft, so daß es eine mittlere Entfernung d_0 gibt, in der von Teilchen zu Teilchen überhaupt keine Kräfte wirken. Dieser kräftefreien Lage streben die Teilchen zu, sie ist im thixotropen Gel erreicht. Eine solche Betrachtung wurde zuerst von Kallmann und Willstätter (8) auf kolloide Systeme angewandt und später durch Freundlich (9) und Hamacker (10) weiter ausgebaut.

Für eine allgemeine Betrachtung eignen sich die Kräfte weniger gut als die ihnen entsprechenden Energien, und zwar insbesondere die Potentiale der Kräfte. Wir definieren das Potential eines Teilchens auf ein im Abstand d (der Abstand von Teilchenoberfläche bis Teilchenoberfläche gemessen) befindliches zweites in üblicher Weise als diejenige Energiemenge, die aufgewendet werden muß, um das erste Teilchen aus dem Unendlichen dem zweiten Teilchen bis auf

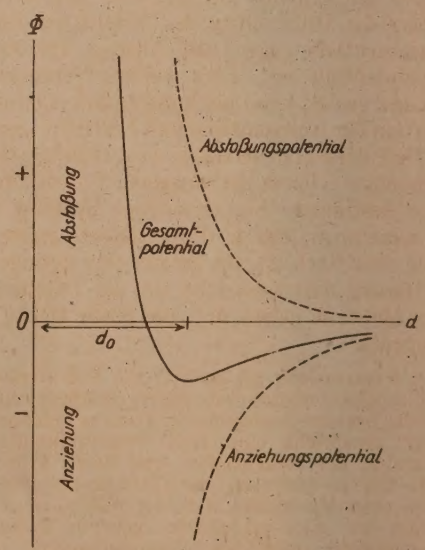


Fig. 2. Potential zweier Teilchen aufeinander in Abhängigkeit von ihrer Entfernung d.

den Abstand d zu nähern. Das Potential einer Anziehungskraft ist also negativ, das einer Abstoßungskraft positiv. Für das obengeschilderte Zusammenwirken von Anziehungs- und Abstoßungskraft erhält man das bekannte Schema der Fig. 2. Der Abstand d_0 entspricht der oben bezeichneten kräftefreien Lage, für die das Potential ein Minimum und daher die Kraft als Differentialquotient des Potentials $= O$ ist:

$$\mathfrak{K}_{d_0} = \left(\frac{d\Phi}{dd}\right)_{d_0} = O. \qquad [4]$$

Damit ein solches Potentialminimum auftritt, muß offenbar die Bedingung erfüllt sein, daß das Abstoßungspotential schneller mit d abfällt als das Anziehungspotential in derselben Richtung ansteigt. Analytisch drückt man dies gewöhnlich so aus, daß man für das Gesamtpotential ansetzt:

$$\Phi = -\frac{a}{d^m} + \frac{b}{d^n}, \qquad [5]$$

wobei: $n > m$.

Der erste Bruch rechts bedeutet das Anziehungs-, der zweite das Abstoßungspotential. Aus der Minimumbedingung [4] folgt:

$$d_0^{n-m} = \frac{nb}{ma}. \qquad [6]$$

Aus der Kenntnis der Kraftgesetze läßt sich also d_0 bestimmen. Allgemein kann man sagen, daß d_0 um so größer sein wird, je größer n/m ist. Für $n = m$ wird d_0 unendlich groß. Mit Worten ausgedrückt bedeutet dies, daß der Gleichgewichtsabstand der Teilchen um so größer sein wird, je geringer der Unterschied des Abfalls des Abstoßungspotentials gegen den Anstieg des Anziehungspotentials ist. Eine weitere Veränderung der Lage von d_0 kann bei konstantem n/m durch Variation der Konstanten a und b erreicht werden. Die Tiefe der Potentialmulde wird ebenfalls durch die besondere Form der einzelnen Potentialfunktionen bestimmt. Für thixotrope Systeme muß man annehmen, daß der Potentialberg rechts der Mulde sehr flach ist, da bereits eine geringe Erschütterung dazu ausreicht, um die Teilchen aus dieser Mulde zu heben, d. h. das starre Gel zu verflüssigen[1]).

[1]) Freundlich (9) benutzt die Potentialkurve, um die Eigenschaften wässeriger, elektrolythaltiger kolloider Systeme in allgemeiner Form zu beschreiben: danach entspricht eine tiefe Potentialmulde bei kleinem d_0 der Koagulation, eine flache Potentialmulde bei größerem d_0 der Thixotropie und das Fehlen eines Minimums, d. h. der Fall $d_0 = \infty$ dem stabilen Sol. Eine ins einzelne gehende Diskussion noch weiterer möglicher Potentialkurven, insbesondere solcher mit mehreren Minima, gibt Hamacker (10).

Mit dem Bilde der Potentialkurve lassen sich nun die Winklerschen Versuchsergebnisse so beschreiben, daß man sagt, der Gleichgewichtsabstand d_0 der Teilchen voneinander ist in sehr starkem Maße von der Natur der Flüssigkeit abhängig. Die in der Tabelle III zusammengestellten $\bar{d}_0$-Werte entsprechen in erster Annäherung den wirklichen Gleichgewichtsabständen. Wollte man diese genauer messen, so müßte man streng monodisperse Systeme untersuchen. Mindestens als relative Werte sind die $\bar{d}_0$-Zahlen der Tabelle III jedoch zu benutzen. Auch geben sie die Größenordnung der wahren d_0 sicher richtig wieder. Danach ist z. B. d_0 für Kaolinit in Hexan 7mal so groß als in Butylalkohol. Die Gestalt der Potentialkurve ist demnach in starkem Maße von der Natur der Flüssigkeit abhängig. Hierin drückt sich die Tatsache aus, daß die Potentialkurve nicht nur durch die Gesetze der Wechselwirkung zwischen den festen Teilchen, sondern auch durch die Wechselwirkung der festen Teilchen mit der Flüssigkeit bestimmt wird. Letztere wird in den Schleifversuchen für sich allein ermittelt, da die Schleifhärte in denjenigen Flüssigkeiten am größten ist, in denen die Wechselwirkung Fest/Flüssig am geringsten ist. Hierin liegt die Bedeutung des Vergleichs der Ergebnisse der Schleifhärteuntersuchung mit den Winklerschen Versuchen für die Theorie der Thixotropie.

Formulieren wir nun den eingangs festgestellten Zusammenhang zwischen Schleifhärte und Thixotropie, so kommen wir jetzt zu folgender Feststellung: Der Gleichgewichtsabstand d_0 zweier Teilchen in einem thixotropen Gel ist um so größer, je geringer die Wechselwirkung zwischen festem Teilchen und Flüssigkeit ist, d. h. je höher die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig ist.

Um den physikalischen Sinn dieser Feststellung zu erfassen, sind nähere Aussagen über die Natur der Anziehungs- und der Abstoßungskräfte notwendig.

b) Die Anziehungskraft. Bezüglich der Anziehungskraft wurde zuerst von Kallmann und Willstätter (8) die Theorie geäußert, daß es sich um van der Waalssche Kräfte handelt, die von London quantenmechanisch gedeutet und wegen ihrer Berechenbarkeit aus optischen Daten Dispersionskräfte genannt wurden. Der weitere Ausbau dieser Theorie durch Freundlich (9) und insbesondere Hamacker (10) bewies ihre ausgezeichnete Anwendbarkeit auf kolloide Systeme. Die Dispersionskräfte entstehen dadurch, daß die einzelnen Atome der Teilchen aufeinander einwirken. Diese Einwirkung entspricht immer einer Anziehung und kommt dadurch zu-

stande, daß auch elektrisch neutrale Atome nur im Mittel über einen größeren Zeitintervall als elektrisch symmetrisch anzusehen sind. Wegen der Bewegung der Elektronen um den positiven Kern ist in jedem Zeitmoment jedes Atom elektrisch asymmetrisch und wirkt anziehend auf jedes andere Atom. In größerer Entfernung (r) der Atome voneinander ist die dieser Kraft entsprechende potentielle Energie zweier Atome proportional $1/r^6$. Hat man zwei aus gleichartigen Atomen bestehende Teilchen, die q Atome im cm³ enthalten, so ist die gesamte Wechselwirkungsenergie dieser Teilchen auf Grund von Dispersionskräften gegeben durch:

$$\Phi = -\int_{V_1}\int_{V_2} \frac{q^2 \cdot \lambda}{r^6} \cdot dV_1 dV_2, \qquad [7]$$

dV_1, dV_2, V_1, V_2 sind Volumenelemente und Gesamtvolumina der zwei Teilchen. r ist der Abstand zwischen den Volumenelementen dV_1 und dV_2, und λ ist die für die betreffende Atomart geltende Konstante der Londonschen Theorie. Hat man Teilchen aus verschiedenen Atomarten, so ist über die einzelnen q und λ zu summieren. Die Integration führt je nach der geometrischen Gestalt der Teilchen zu verschiedenen Ergebnissen. Von Hamacker (10) wurde die Integration für Kugeln ausführlich durchgeführt. Für den vorliegenden Fall der Kaolinitblättchen interessiert vor allem die Wechselwirkungsenergie zweier Platten gleicher Dicke. Nach Hamacker kann man für diesen Fall die Annäherung schreiben:

$$\Phi = -A\left(\frac{1}{d^2} - \frac{1}{(d+2s)^2}\right)\pi r_s^2. \qquad [8]$$

Hierin bedeutet A eine Konstante, in die die Londonkonstanten und die Konzentration der Atomarten eingehen, aus denen die Platten bestehen. (Bestehen sie aus einer Atomart, so ist $A = \frac{\pi q^2 \lambda}{12}$). d ist der Abstand der Plattenoberflächen voneinander. r_s ist der Radius der kreisförmigen Platten und s ihre Dicke. Für die Kraft, mit der sich die Platten im Abstand d voneinander anziehen, erhält man durch Differentiation von [8]:

$$\mathfrak{K} = 2A\left(\frac{1}{d^3} - \frac{1}{(d+2s)^3}\right)\pi r_s^3. \qquad [9]$$

Die Interpretation der Gleichungen [8] und [9] ergibt die Deutung eines bisher noch ungeklärten thixotropen Phänomens.

Von Winkler (2) wurde in besonders schöner Weise gezeigt, daß die Thixotropie von der Größe der Teilchen abhängig ist. Vergleicht man Systeme mit verschieden großen Teilchen, so findet man, daß die pro Einheit der Teilchenoberfläche im thixotropen Gel festgehaltene Flüssigkeitsmenge von der Größe der Einzelteilchen abhängig ist. Und zwar können Systeme mit kleinen Teilchen mehr Flüssigkeit aufnehmen als solche aus größeren Teilchen mit gleicher Teilchenoberfläche. Das bedeutet also, daß in einem thixotropen Gel große Teilchen einander mehr genähert sind als kleine. Unter Benutzung der in der Tabelle II zusammengestellten Oberflächen der Winklerschen Kaolinitproben a—e sind in der Tabelle IV die mittleren Abstände $\bar{d}_0$ der Kaolinitteilchen in einem wässerigen thixotropen Gel mit der Erstarrungszeit 1 Min. nach den Winklerschen Angaben berechnet.

Tabelle IV. Mittlere Abstände der Kaolinitteilchen in wässerigen thixotropen Gelen.

Kaolinitproben nach zunehmender Korngröße geordnet *)	T	O in cm²	$\bar{d}_0$ in μ
a	16,40	$2{,}64 \cdot 10^5$	1,24
b	13,68	$2{,}08 \cdot 10^5$	1,31
c	10,4	$1{,}54 \cdot 10^5$	1,35
d	9,00	$1{,}31 \cdot 10^5$	1,37
e	6,28	$1{,}09 \cdot 10^5$	1,15
f	2,64	$8{,}72 \cdot 10^4$	0,60

*) Vgl. Tabelle II.

In der Fig. 3 sind die $\bar{d}_0$-Werte gegen die Gesamtoberfläche von 1 cm³ der Kaolinitproben abgetragen. Man sieht also, daß die Anziehungskräfte nicht einfach den Oberflächen proportional sind, also nicht etwa durch elektrostatische Wirkungen von Oberflächenladungen zu erklären sind. Vielmehr sind die von Teilchen zu Teilchen wirkenden Kräfte von einer bestimmten Korngröße an um so stärker (und damit die Teilchenentfernungen um so geringer), je voluminöser die Blättchen sind. Die Winklerschen Versuche ergeben also deutlich, daß es sich bei der Anziehung der Blättchen nicht um Oberflächen-, sondern um Massenkräfte handelt. Die Gleichungen [8] und [9] zeigen, daß eine solche Abhängigkeit der Thixotropie von der Blättchendicke durchaus zu erwarten ist: die Anziehungskraft zwischen zwei Blättchen ist bei konstanter Oberfläche um so größer, je dicker sie sind (je größer s ist). Dicke Blättchen nähern sich einander mehr und können im thixotropen Gel weniger Flüssigkeit halten.

Zur Erklärung der Tatsache, daß die Thixotropie mit der Größe der Teilchen abnimmt, äußerten Freundlich und Winkler die naheliegende Ver-

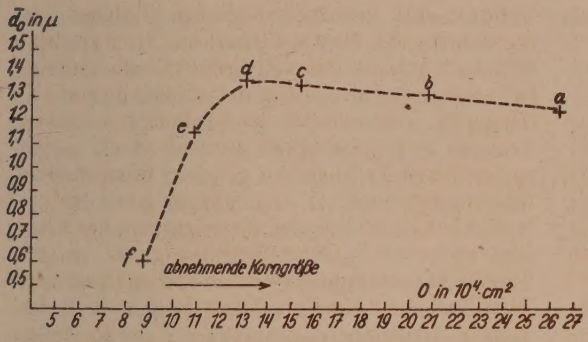


Fig. 3
Mittlere Teilchenentfernung in den Winklerschen thixotropen Kaolinit-Wassersystemen (vgl. Tab. IV).

mutung, daß die groben Teilchen durch ihr Gewicht ihre gegenseitigen Abstände verringern. Eine Überschlagsrechnung ergibt jedoch, daß die Schwerkraft längst nicht dazu ausreicht, um die sehr hohen Abstoßungskräfte zu überwinden und die Teilchen um einen wesentlichen Betrag einander zu nähern. Die Abstoßung erfolgt, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, auf Grund gleichnamiger Ladung der Teilchen. Aus Versuchen von I. Stock [zitiert bei Freundlich (11)] ergibt sich für Quarzteilchen von 6,5 μ Radius in Wasser ein ζ-Potential von $5 \cdot 10^{-3}$ Volt und eine Dicke der Doppelschicht von nur $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ μ. Daraus ergibt sich für die Feldstärke in der Doppelschicht der hohe Wert von $1{,}36 \cdot 10^5$ Volt/m und eine Ladung jedes Teilchens von 98 Ampèresekunden/cm². Überträgt man diese Daten auf die Kaolinitblättchen und beschränkt man sich auf solche Entfernungen, bei denen die seitlichen Begrenzungen der Blättchen zu vernachlässigen sind, so errechnet man unter der Annahme einfacher Coulombscher Abstoßung, daß sich zwei Blättchen mit einer Kraft von $4{,}4 \cdot 10^4$ dyn/cm² abstoßen. Andererseits ist der Druck, den ein Kaolinitblättchen von 50 μ Dicke im Wasser vermöge seiner Schwere ausüben kann, nur 8 dyn/cm². Nun hat man allerdings, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, bei der Abstoßungskraft nicht mit dem Coulombschen Gesetz zu rechnen. Die Abstoßungskraft nimmt mit der Entfernung schneller ab. Jedoch ist der Anstieg der Abstoßungskraft mit zunehmender Annäherung der Teilchen sehr steil, so daß das Gewicht bestenfalls eine ganz geringfügige Annäherung der Teilchen bewirken kann. Auf Grund der obigen Zahlen erscheint es jedenfalls ganz ausgeschlossen, daß die Teilchenentfernung nur durch das Gewicht von ca. 1,3 μ bis ca. 0,6 μ (siehe Tab. IV), d. h. um die Hälfte, abnehmen kann.

Die Fig. 3 zeigt, daß der mittlere Teilchenabstand mit sinkender Korngröße ansteigt, dann aber einen maximalen Wert etwa beibehält. (Ob der geringe Abfall der Abstände nach feineren Korngrößen hin wirklich reell ist, läßt sich wegen der Unsicherheit der Rechnungen, und da es sich um polydisperse Systeme handelt, nicht entscheiden). Die Teilchen entfernen sich also, obwohl die Blättchendicke und damit die Anziehungskraft weiterhin absinkt, nicht weiter voneinander. Man muß daraus schließen, daß in den feinkörnigen Systemen die Teilchen einen solchen Abstand voneinander erreicht haben, daß die Abstoßungskraft nicht mehr wirksam ist. So ergibt sich aus den Winklerschen Versuchen die sehr schnelle Abnahme der Abstoßungskraft mit zunehmender Entfernung der Teilchen voneinander, wie er in den formalen Ansätzen der Gleichungen [5] und [6] und in der Fig. 2 vorausgesetzt wurde. Es wäre möglich, durch Versuche mit wirklich monodispersen Systemen diejenige Teilchenentfernung genau zu ermitteln, bei der die Abstoßungskraft praktisch unwirksam geworden ist. Aus den Winklerschen Versuchen ergibt sich diese Entfernung in grober Annäherung zu ca. 1,3 μ.

c) Die Abstoßungskraft. Für die zwischen den Teilchen wirkende Abstoßungskraft sind freie Ladungen an der Teilchenoberfläche verantwortlich zu machen (vgl. 8, 9, 10), deren Potential mit wachsender Entfernung sehr stark abnimmt. Solche Ladungen können entweder unabgesättigte Gitterionen der Teilchenoberfläche oder adsorbierte Ionen aus der Flüssigkeit sein. Auf Grund dieser Ladungen ist in der nächsten Nähe des festen Teilchens ein elektrisches Feld anzunehmen, das mit der Entfernung steil abfällt. In diesem Feld erfahren die Flüssigkeitsteilchen eine Polarisation. Für die zwischen zwei benachbarten Teilchen wirkende Abstoßungskraft ist daher die sich in dieser Polarisation der Flüssigkeit ausdrückende Wechselwirkung zwischen fester und flüssiger Phase von ausschlaggebender Bedeutung. Insbesondere sieht man sofort ein, daß die von Teilchen zu Teilchen wirkende Abstoßungskraft um so geringer sein wird, je stärker die Wechselwirkung zwischen festem Teilchen und Flüssigkeit ist: Betrachten wir einen Punkt P_x in bestimmtem Abstand d_x von der Teilchenoberfläche, so wird das dort herrschende Abstoßungspotential bei starker Polarisation der Flüssigkeit niedriger sein als im Fall geringer Polarisation. Die Kurve für das Abstoßungspotential in der Fig. 2 wird also mit zunehmender Polarisation der Flüssigkeit im Grenzflächenfeld nach kleineren d-Werten hin verschoben, und entsprechend verschiebt sich dann auch die Lage der Potentialmulde nach kleineren Teilchenabständen zu. Es wird also in einem thixotropen System die mittlere Teilchenentfernung und damit die Menge der im Gel festgehaltenen Flüssig-

keitsmenge um so geringer sein, je stärker die Polarisation im Grenzflächenfeld ist[2]).

Andererseits wird durch die Polarisation der Flüssigkeitsteilchen im Grenzflächenfeld, wie oben beschrieben, die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig und damit die Schleifhärte in der betreffenden Flüssigkeit bestimmt. Je stärker die Flüssigkeitsteilchen im Grenzflächenfeld polarisiert werden können, desto geringer ist die Grenzflächenspannung und die Schleifhärte.

4. Theorie der Abhängigkeit der Thixotropie von der Natur der Flüssigkeit.

Es ergibt sich auf diese Weise eine einfache Erklärung für die Symbasie der Schleifhärte- und der Thixotropiezahlen (Tabelle I, Fig. 1): Das Abstoßungspotential und damit der Thixotropiewert T sind ebenso wie die Grenzflächenspannung und damit die Schleifhärte H' in einer Flüssigkeit um so geringer, je stärker die Flüssigkeitsteilchen im Grenzflächenfeld polarisiert sind.

Da die Abhängigkeit der Thixotropie und der Schleifhärte von der Natur der Flüssigkeit auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, ist auch dieselbe Theorie auf die thixotropen Systeme anwendbar, die zur Erklärung der Härteeffekte entwickelt wurde (3). Zunächst erscheint es verständlich, daß die Moleküle der unpolaren Flüssigkeiten das Abstoßungspotential nur wenig herabsetzen können. Diese Moleküle können im Grenzflächenfeld nur geringe Deformationen erleiden, die ihren niedrigen Dielektrizitätskonstanten entsprechen. Der geringen Polarisierbarkeit dieser Flüssigkeiten entspricht ein hoher Gehalt des Grenzflächenfeldes an potentieller Energie, d. h. eine hohe Schleifhärte, und weitreichende Abstoßungskräfte, so daß in Systemen mit solchen Flüssigkeiten die Teilchen besonders weit voneinander entfernt sind und die thixotropen Gele besonders viel Flüssigkeit enthalten. Man sollte nun erwarten, daß in der Reihe dieser unpolaren Flüssigkeiten Thixotropie- und Härtezahlen um so höher sind, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ist. Man müßte also die Reihe Hexan ($\varepsilon = 1{,}85$) > CCl_4 ($\varepsilon = 2{,}25$) ≥ Benzol ($\varepsilon = 2{,}29$) > Xylol ($\varepsilon = 2{,}57$) erwarten. Tabelle I zeigt, daß dies nicht streng erfüllt ist, so daß hier wohl auch noch andere Einflüsse eine Rolle spielen. Immerhin zeigt aber das Hexan mit der bei weitem kleinsten Dielektrizitätskonstante auch den bei weitem höchsten Thixotropiewert und die höchste Härte.

Die Teilchen von Dipolflüssigkeiten hingegen enthalten permanente Dipole und erfahren im Grenzflächenfeld außer einer Deformation noch eine Ausrichtung und — da das Grenzflächenfeld inhomogen ist — eine Anreicherung an der Oberfläche. Sie setzen daher die potentielle Energie des Grenzflächenfeldes erheblicher herab. Dementsprechend sind Thixotropie und Härte in Systemen mit Dipolflüssigkeiten im allgemeinen geringer als in Systemen mit unpolaren Flüssigkeiten.

Nun zeigen aber die Dipolflüssigkeiten untereinander in ihrem Verhalten noch beträchtliche Unterschiede. Wie a. a. O. (3) ausführlicher abgeleitet, lassen sich diese Unterschiede durch den verschiedenen Assoziationsgrad der Flüssigkeiten deuten. In vielen Dipolflüssigkeiten sind nämlich Einzelmoleküle, wie sie der stöchiometrischen Formel entsprechen, und wie sie etwa im Dampf oder in sehr großen Verdünnungen vorkommen, als selbständige Gebilde gar nicht vorhanden. Es sind vielmehr in mehr oder minder starkem Maße solche Einzelmoleküle durch die Kräfte, die die Dipole aufeinander ausüben, zu größeren Assoziaten zusammengetreten. Ein Maß für diese Assoziation in Dipolflüssigkeiten kann man folgendermaßen ableiten:

Das Verhalten einer Flüssigkeit im elektrischen Feld wird durch die Molpolarisation P_{Fl}

---

[2]) Die bisherige theoretische Behandlung der Thixotropie bezog sich nur auf wässerige Elektrolytlösungen (8, 9, 10). In diesem Fall findet außer einer Polarisation des Wassers im Grenzflächenfeld eine Anreicherung von Ionen statt. Auf solche Systeme läßt sich die Debye-Hückelsche (12) Formel für das Abstoßungspotential in der Nähe eines in einer Elektrolytlösung befindlichen geladenen Teilchens anwenden:

$$\Phi = \frac{E}{\varepsilon (Kr + 1)} \cdot \frac{e^{-K(d-r)}}{d}.$$

E ist die Ladung des Teilchens, ε die Dielektrizitätskonstante des Wassers, r ist der Radius des Teilchens und d der Abstand vom Teilchenmittelpunkt.

Für K gilt:

$$K = \sqrt{\frac{4 E^2 \pi}{kT} \sum n_i z_i^2},$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, n und z Zahl und Wertigkeit der Ionenarten. Das Potential fällt also in einer e-Funktion. In einem bestimmten Abstand vom Teilchen ist das Potential um so niedriger, je höher die Ionenkonzentration ist. In einem Abstand von $1/K$ ist das Potential auf seinen $1/e$ten Wert abgesunken. Der Ionengehalt einer Elektrolytlösung entspricht also der Polarisierbarkeit der reinen Flüssigkeiten: Je mehr Ionen vorhanden sind und je stärker die Flüssigkeit im Grenzflächenfeld polarisiert werden kann, desto weniger weit reichen die Abstoßungskräfte. Es sollte möglich sein, eine der obigen Formel entsprechende aufzustellen, die statt der auf die Ionen bezüglichen Zahlen Daten enthält, die die Polarisierbarkeit der Flüssigkeitsteilchen im Grenzflächenfeld erfassen.

beschrieben:

$$P_{Fl} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}. \qquad [10]$$

Es bedeuten: ε = Dielektrizitätskonstante; M = Molgewicht; ϱ = Dichte. Andererseits kann man die Molpolarisation als Summe der Wirkungen der Einzelmoleküle auffassen:

$$P = \frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha, \qquad [11]$$

N_L = Loschmidtsche Zahl; α = Polarisierbarkeit des Einzelmoleküls. Gemäß der Debyeschen Theorie besteht α bei Dipolmolekülen aus zwei Anteilen: der Verschiebung positiver gegen negative Ladungen im Molekül (Verschiebungspolarisation) und der Orientierung der molekularen Dipole im Feld (Orientierungspolarisation). Indem man den Elektronenanteil der Verschiebungspolarisation aus dem auf unendliche Wellenlängen extrapolierten Brechungsindex n_∞ berechnet und dem Ultrarotglied der Verschiebungspolarisation durch den Faktor 1,15 Rechnung trägt, erhält man statt [11] den folgenden Ausdruck (die beiden Summanden rechts sind Verschiebungs- und Orientierungspolarisation):

$$P_0 = 1{,}15 \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} + \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT}, \qquad [12]$$

μ ist das Dipolmoment des Einzelmoleküls; k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

P_0 ist also diejenige Molpolarisation, die eine bestimmte Dipolflüssigkeit zeigen würde, wenn sie aus lauter selbständigen Einzelmolekülen mit dem Moment μ bestände. Tatsächlich liegen aber Assoziate vor. Man wird annehmen dürfen, daß diese, sofern sie auf Grund von Dipol-Dipolkräften entstanden sind, ein kleineres Dipolmoment haben, als es der Summe der Momente der vereinigten Einzelmoleküle entspräche. Die tatsächlich vorliegende Molpolarisation P_{Fl} wird also kleiner sein als die gemäß [12] berechnete, wenn Assoziation vorliegt, und es kann das Verhältnis $P_{Fl}:P_0$ als Maß für die Assoziation in Dipolflüssigkeiten dienen. $P_{Fl}:P_0$ wird um so kleiner sein, je stärker die Assoziation auf Grund von Dipol:Dipolkräften ist. Sofern die Assoziation auf Grund anderer Molekularkräfte erfolgt (z. B. durch Dispersionskräfte), kann es auch vorkommen, daß dieses Verhältnis größer als 1 wird. Dann liegen Assoziate vor, in denen sich die Dipolmomente der Einzelmoleküle verstärken.

In der Tabelle V sind für die untersuchten Dipolflüssigkeiten die Werte des Verhältnisses $P_{Fl}:P_0$ zusammen mit den Härtezahlen H' und den Thixotropiewerten T angegeben. Die Fig. 4

Tabelle V. Thixotropie, Härte und Assoziationsgrad in Dipolflüssigkeiten.

	T	H'	$P_{Fl}:P_0$
1. Nitrobenzol . .	11,8	95	0,26
2. Wasser	10,4	100	0,23
3. Azeton	10,25	95	0,37
4. Methanol . . .	9,2	87	0,54
5. n-Propanol . .	7,2	—	0,84
6. Äthanol . . .	6,7	87	0,70
7. iso-Pentanol . .	4,9	71	0,91
8. n-Butanol . . .	3,3	67	0,96

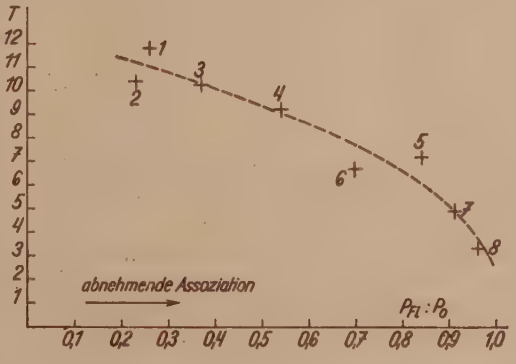


Fig. 4. Thixotropiewerte (T) und Assoziationsgrad von Dipolflüssigkeiten (vgl. Tabelle V).

bringt graphisch den Zusammenhang zwischen T und $P_{Fl}:P_0$ für Dipolflüssigkeiten. Man sieht, daß die Flüssigkeiten eine um so stärkere Thixotropie zeigen, je höher ihr Assoziationsgrad ist. In derselben Richtung steigen auch die Härtezahlen. Im einzelnen läßt die Fig. 4 allerdings noch einige nicht unbeträchtliche Streuungen erkennen. So fällt z. B. der Äthylalkohol heraus. Es werden also außer der Assoziation auch andere Umstände das Verhalten der Flüssigkeiten bestimmen.

Eine Erklärung dieses Zusammenhanges ergibt sich aus der Tatsache, daß das elektrische Feld des Abstoßungspotentials an der festen Oberfläche nach außen hin außerordentlich stark abfällt. Ein Flüssigkeitsteilchen wird den Energiegehalt dieses Feldes nur dann stark herabsetzen können, wenn es mit seinem Dipol nahe genug an die feste Oberfläche, d. h. in das Gebiet hoher Feldstärke und steilen Feldabfalls treten kann. Eine größtmögliche Annäherung wird aber nur einem Einzelmolekül mit freier Dipolgruppe möglich sein. Assoziate, die sich auf Grund der Wechselwirkung der Einzeldipole aufeinander bildeten, werden ihren Restdipol sterisch abgeschirmt inmitten eines mehr oder weniger großen Gebildes

tragen. Aus räumlichen Gründen werden solche Übermoleküle nicht in der Lage sein, ihren Dipol der festen Oberfläche soweit zu nähern, daß er in das Gebiet hoher Feldstärke und steilen Feldabfalls gelangt, das die Dipole weniger assoziierter Flüssigkeiten erreichen können.

Die Wechselwirkungen zwischen fester Oberfläche und Flüssigkeitsteilchen sind also in Dipolflüssigkeiten um so geringer, je höher der Assoziationsgrad ist. Daher nimmt die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig mit zunehmendem Assoziationsgrad zu und in derselben Richtung steigert sich die Fähigkeit der Dipolflüssigkeiten, thixotrope Systeme zu bilden, da mit zunehmendem Assoziationsgrad die Reichweite der Abstoßungskräfte wächst.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Bildung thixotroper Systeme bisher nur der Einfluß der flüssigen Phase berücksichtigt wurde. Selbstverständlich hängt die Thixotropie eines Systems ebensowohl auch von der Natur der festen Phase ab. Der Einfluß der festen Phase äußert sich in zweierlei Weise: erstens ist die Gestalt der festen Teilchen von Bedeutung: blättchen- und stäbchenförmige Teilchen geben besonders thixotrope Systeme. Zweitens wird aber auch die Wechselwirkung zwischen fester Oberfläche und Flüssigkeit bei gegebener flüssiger Phase im allgemeinen von der Natur des festen Körpers abhängig sein. Insbesondere ist die durch die Schleifversuche beim Quarz festgestellte starke Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Assoziationsgrad der Dipolflüssigkeiten nur bei solchen festen Stoffen zu erwarten, deren Grenzflächenfeld ähnlich wie beim Quarz sehr steil nach außen zu abfällt. Daß bei anderen festen Körpern die Struktur des Grenzflächenfeldes eine andere ist (insbesondere: flacher Abfall), so daß die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Natur der Flüssigkeit anders ist als beim Quarz, wurde durch Schleifversuche [3] ermittelt. Daß Quarzhärte und Thixotropiewerte für Kaolinitsysteme einander symbat sind, bedeutet, daß sich Quarz und Kaolinit bezüglich der Grenzflächenspannung Fest/Flüssig — und daher der Struktur ihres Grenzflächenfeldes — sehr ähnlich verhalten. Dies bestätigt die in [3] näher ausgeführte Theorie, daß sich Silikate mit kleiner Dielektrizitätskonstante bezüglich des Grenzflächenfeldes und damit der Grenzflächenspannung Fest/Flüssig quarzähnlich verhalten sollten. Es ist dagegen anzunehmen, daß z. B. für Systeme mit Graphit oder Molybdänsulfid, an denen Winkler auch Thixotropie feststellte, für Thixotropie und Grenzflächenspannung andere Gesetzmäßigkeiten gelten.

5. Thixotropie und Teilchengestalt.

Die bereits von anderen Autoren [vgl. z. B. (9)] betonte Tatsache, daß die Thixotropie in solchen Systemen auftritt, deren feste Teilchen eine anisometrische Gestalt haben, konnte durch Winkler dadurch besonders schlagend bewiesen werden, daß er Systeme mit Mineralteilchen untersuchte, deren Gestalt mikroskopisch genau beobachtet werden konnte. Winkler fand, daß alle von ihm untersuchten Mineralpulver mit blättchen- oder stäbchenförmigen Teilchen mit Wasser stark thixotrope Systeme bildeten. So erhielt Winkler stark thixotrope Systeme aus den blättchenförmigen Teilchen von Montmorillonit, Kaolinit, Glimmer, Halloysit, Metahalloysit, Glaukonit, Molybdänsulfid, Graphit und aus den stäbchenförmigen Teilchen von Tremolit. Weniger anisometrische Teilchen, wie solche der Minerale Kalkspat, Flußspat, Feldspat und Quarz ergaben mit Wasser nicht oder nur sehr schwach thixotrope Systeme. Dabei fand Winkler, daß die Pulver der Mineralarten mit vielen guten Spaltbarkeiten (Kalkspat, Flußspat, Feldspat) noch stärker thixotrop sind als Quarzpulver, da die Spaltbarkeit die Entstehung nichtisometrischer Teilchengestalt begünstigt[3]).

Bei Teilchen kolloider Größe ist die Gestalt nur auf indirektem Wege zu ermitteln. Jedoch kann man mit Sicherheit annehmen, daß die in den thixotropen Systemen von Eisen-(III)-Hydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Zinnsäure, Vanadinpentoxyd u. a. enthaltenen Teilchen blättchen- oder stäbchenförmig sind. Als einen Indikator für die Anisometrie kolloider Teilchen kann man das Auftreten von Strömungsdoppelbrechung der Sole ansehen. Dementsprechend berichtet Freundlich (9) von einer Reihe von Fällen, in denen Thixotropie nur in solchen Systemen auftritt, die Strömungsdoppelbrechung zeigen. Ein besonders schönes Beispiel ist das folgende: Benzopurpurin 4 B aus o-Toluol hergestellt zeigt im Solzustand Strömungsdoppelbrechung und bei höherer Konzentration Thixotropie und Plastizität. Hingegen besitzt ein System aus dem isomeren, aus m-Toluol hergestellten Benzopurpurin keine Strömungsdoppelbrechung und ist nicht thixotrop und nicht plastisch.

[3]) Bei dem Vergleich der Thixotropie verschiedener Pulver ist natürlich darauf zu achten, daß man gleiche Korngrößen miteinander vergleicht. Wegen der Zunahme der Thixotropie mit abnehmender Korngröße kann man auch an Mineralen wie Kalkspat und sogar Quarz in Wasser eine schwache Thixotropie beobachten [vgl. (2)], wenn man sehr feines Pulver verwendet.

Diese Beobachtungstatsachen sprechen dafür, daß die Thixotropie eines Systems weniger durch die Natur der festen Phase als durch die Gestalt der festen Teilchen bestimmt wird, und es erhebt sich die Frage, wie die Abhängigkeit der Thixotropie von rein geometrischen Faktoren zu deuten ist.

Zur Untersuchung dieses Problems sei die Frage gestellt, wie groß die Flüssigkeitsmenge ist, die in einem aus Kugeln und in einem aus Blättchen bestehenden System enthalten sein kann. Betrachten wir zuerst ein aus Kugeln bestehendes System. Die Kugeln sollen alle gleich groß sein und sich zunächst in dichtester Packung befinden, d. h. so, daß jede Kugel von 12 Nachbarn berührt wird. Der in 1 cm³ einer solchen dichtesten Kugelpackung enthaltene Hohlraum V_F (in cm³), der von Flüssigkeit erfüllt sein kann, ist dann recht gering und bekanntlich vom Radius der Kugel unabhängig:

$$V_F = 0{,}26.$$

Das Verhältnis dieses Hohlraums zu dem von fester Substanz eingenommenen Volumen V_F sei t genannt:

$$t = V_F : V_s = 0{,}35.$$

Nun lassen wir eine solche dichteste Kugelpackung dadurch mehr Flüssigkeit aufnehmen, daß die Kugeln sich gleichmäßig voneinander entfernen, so daß die Koordination 12 gewahrt bleibt. Der kürzeste Abstand zwischen den Oberflächen zweier Kugeln, die sich in der dichtesten Packung gerade berührten, sei d genannt. Ferner sei β als das Verhältnis zwischen d und dem Kugelradius r definiert:

$$\beta = d/r.$$

Das Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens V_F zum Volumen der festen Substanz V_s ist dann in einer solchen „gequollenen" Kugelpackung allein von der Zahl β abhängig. Man leitet für t leicht folgenden Ausdruck ab:

$$t = \frac{3\sqrt{2}}{\pi}(1 + \beta/2)^3 - 1. \qquad [13]$$

Zur Berechnung eines entsprechenden Ausdrucks für Blättchenpackungen nehmen wir an, daß die Blättchen die Gestalt zylindrischer Scheiben haben. Ferner soll wie oben mit q das Verhältnis von Dicke (Zylinderhöhe) s zum Scheibenradius r definiert sein.

$$q = s/r.$$

In der dichtesten Packung sollen die Scheiben nun so liegen, daß sie in einer Ebene eine dichteste Kreispackung bilden [Koordinationszahl 6] und in der Richtung senkrecht zu dieser Ebene unmittelbar aufeinander liegen. Diese dichteste, mit Kreisscheiben verifizierbare Lagerung entspricht also einer dichtesten Packung von Kreiszylindern, bei der die Achsen der Zylinder einander parallel stehen und jeder Zylinder von 6 Nachbarn berührt wird. Die dichteste Packung soll nun dadurch aufgelockert werden, daß die Scheiben bei Wahrung der Koordinationsverhältnisse gleichmäßig auseinandertreten und ihre Berührung aufgeben. Betrachten wir eine Scheibe, so entfernen sich dann die 6 in der Scheibenebene gelegenen Nachbarn von dieser so, daß der Abstand ursprünglich sich berührender Scheiben — von Scheibenoberfläche zu Scheibenoberfläche gemessen — d wird. Gleichzeitig entfernen sich auch die senkrecht über und unter der herausgegriffenen Scheibe sich befindlichen Nachbarn, die ursprünglich mit ihrer ganzen Kreisfläche die betrachtete Scheibe berührten. Der in dieser Richtung entstehende Abstand benachbarter Scheiben betrage ebenfalls d (von Scheibenoberfläche zu Scheibenoberfläche gemessen). Das Verhältnis zwischen dem Abstand d und dem Scheibenradius r nennen wir wieder β. Die Berechnung des Verhältnisses der in einer solchen „gequollenen" Blättchenpackung enthaltenen Flüssigkeitsmenge zu der Menge fester Substanz ergibt dann:

$$t = \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \cdot \frac{1}{q}(1 + \beta/2)^2 (q + \beta) \qquad [14]$$

Das Verhältnis ist also ähnlich wie bei der Kugelpackung von der absoluten Scheibengröße unabhängig und bei gegebenem Verhältnis von Scheibendicke zu Scheibenradius nur durch β bestimmt.

Um die in einer Kugel- und in einer Blättchenpackung aufnehmbaren Flüssigkeitsmengen miteinander zu vergleichen, benutzen wir die Formeln [13] und [14] und berechnen die t-Werte für verschiedene Abstandsverhältnisse β. Dabei sei für die Scheiben wie oben wieder $q = 0{,}01$ angenommen. Man bekommt die folgenden Ergebnisse:

Tabelle VI. Flüssigkeitsgehalt in Kugel- und Scheibenpackungen.

β	$t = V_F : V_s$	
	Scheibe	Kugel
0,000	1,11	0,350
0,010	2,23	0,393
0,050	6,95	0,454
0,075	10,83	0,505
0,100	13,37	0,563
0,200	28,02	0,797
0,500	87,87	1,575
1,000	250,6	3,558

Die Unterschiede sind also außerordentlich groß. Eine Packung aus Kreisscheiben, die voneinander um nur $^1/_{10}$ ihres Radius entfernt sind, enthält z. B. das 13fache ihres festen Volumens an Flüssigkeit. Dagegen nimmt eine Kugelpackung, in der der Kugelabstand ebenfalls $^1/_{10}$ des Kugelradius beträgt, nur das 0,6fache des festen Volumens an Flüssigkeit auf. Die obigen t-Zahlen entsprechen den Winklerschen Thixotropiewerten T. Es ist also die Tatsache, daß blättchenförmige Teilchen thixotropere Systeme bilden als kugelige, rein geometrisch zu erklären. Durch die zwischen den Teilchen wirkenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte nehmen diese im thixotropen Gel bestimmte Abstände voneinander ein. Die dann zwischen den Teilchen befindliche Flüssigkeitsmenge ist im Verhältnis zum Volumen der Teilchen viel größer, wenn die Teilchen Blättchen sind, als wenn sie Kugelgestalt haben. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Tabelle VI auf Systeme aus gleichgroßen Kugeln oder Scheiben bezieht. Wenn Kugeln oder Scheiben verschiedener Größe vorliegen, wird der t-Wert kleiner sein, da die kleineren Teilchen die Räume zwischen den größeren z. T. ausfüllen werden. Dementsprechend ist zu folgern, daß man in monodispersen Systemen eine stärkere Thixotropie (höhere T-Werte) erwarten darf als in polydispersen.

Gegen die obige Betrachtung läßt sich indessen noch ein Einwand erheben. Vergleicht man eine aus Kugeln und eine aus Scheiben bestehende Packung miteinander, so ist die Voraussage, daß in der Scheibenpackung mehr Flüssigkeit enthalten sein wird als in der Kugelpackung nur dann richtig, wenn beide Packungen einen gleichen oder mindestens nicht sehr verschiedenen β-Wert haben. Betrachtet man Kugeln und Scheiben aus dem gleichen Material und von gleichem Radius, so heißt das, daß die großen Unterschiede im Flüssigkeitsgehalt nur dann zu erwarten sind, wenn die Scheiben in der Scheibenpackung etwa ebenso weit voneinander entfernt sind wie die Kugeln in der Kugelpackung. Es wäre ja an sich möglich, daß der durch die Anziehungs- und die Abstoßungskräfte bestimmte Gleichgewichtsabstand der Kugeln voneinander sehr viel größer wäre als der Gleichgewichtsabstand der Blättchen von gleichem Radius, so daß die Kugelpackung dann doch ebenso viel Flüssigkeit aufnehmen könnte wie die Blättchenpackung. Um diese Frage zu klären, ist es notwendig, den Einfluß der Teilchengestalt auf die Abstoßungs- und Anziehungspotentiale und damit auf die Größe des Gleichgewichtsabstandes d_0 zu untersuchen. Dies soll im folgenden geschehen. Es wird sich dabei ergeben, daß der Gleichgewichtsabstand für Scheiben nicht nur ebenso groß, sondern wahrscheinlich nicht unbeträchtlich größer ist als der für Kugeln aus gleichem Material und vom Radius der Scheiben. Die aus der Tabelle VI gezogenen Schlußfolgerungen bestehen daher zu Recht. Weiterhin wird sich ergeben, daß die Abhängigkeit des Potentials vom Teilchenabstand bei Blättchen eher als bei Kugeln den für Thixotropie zu erwartenden Verlauf hat.

Der Gleichgewichtsabstand, den die Teilchen im thixotropen Gel einnehmen, entspricht nach den Ausführungen des Abschnitts 3 einem Potentialminimum. Das Potential zweier Teilchen aufeinander setzt sich aus einem Abstoßungs- und einem Anziehungspotential zusammen. Für das Anziehungspotential, das Potential der van der Waalsschen Kräfte, kann man ansetzen:

$$\Phi_A = -A \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{dV_1\, dV_2}{r^6}, \qquad [15]$$

A ist eine von der Materie der festen Teilchen abhängige Konstante. V_1, V_2, dV_1, dV_2 sind Gesamtvolumina und Volumenelemente der betrachteten Teilchen. r ist der Abstand der Volumelemente dV_1 und dV_2. Während das Anziehungspotential durch die Einwirkung der Volumelemente der Teilchen aufeinander zustande kommt, entsteht das Abstoßungspotential durch unabgesättigte elektrische Ladungen an der Teilchenoberfläche. Wir können deshalb für das Abstoßungspotential entsprechend dem obigen Ansatz schreiben:

$$\Phi_R = B \int_{O_1} \int_{O_2} \frac{dO_1\, dO_2}{r^n}, \qquad [16]$$

indem wir über die Oberflächenelemente dO_1 und dO_2 beider Teilchen summieren. O_2 und O_2 sind die Gesamtoberflächen und r ist der Abstand der Oberflächenelemente dO_1 und dO_2. B ist eine Konstante. Vom Exponenten n wissen wir nur, daß er groß sein muß. Er muß ferner jedenfalls größer sein als der Exponent des Anziehungspotentials, damit überhaupt ein Potentialminimum in endlichem Abstand d_0 zustande kommen kann. Im übrigen ist es für eine allgemeine Betrachtung unwesentlich, wie groß n gewählt wird. Wir wollen im folgenden mit $n = 8$ rechnen. Das Gesamtpotential der Teilchen aufeinander ergibt sich dann zu:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_A. \qquad [17]$$

Der Gleichgewichtsabstand d_0 ist durch das Minimum des Potentials Φ gegeben. Es läßt sich von vornherein voraussagen, daß die beiden auszuführenden Integrationen über die Volumen- und Oberflächenelemente der Teilchen je nach deren geometrischer Gestalt zu verschiedenen Ergebnissen führen werden. Die Abhängigkeit des Gesamtpotentials Φ vom Teilchenabstand und damit der Gleichgewichtsabstand der Teilchen wird daher für verschieden gestaltete Teilchen verschieden sein. So müssen wir auch erwarten, daß der Gleichgewichtsabstand von Kugeln und von Blättchen nicht gleich sein wird.

Die Ausrechnung der Ausdrücke [15] und [16] führt zu sehr umständlichen Integralen. Da es hier nur auf die Beantwortung der Frage ankommt, ob der Gleichgewichtsabstand für Scheiben etwa gleich oder sehr verschieden von dem von gleich großen Kugeln ist, wird zur Vereinfachung und Abkürzung der Rechnung folgender Weg gewählt: Es wird das Potential einer Scheibe und einer Kugel auf einen Punkt in Abhängigkeit von der Entfernung des Punktes von der Kugel- oder Scheibenoberfläche berechnet[4]). Dem Punkt soll dabei ein Volumelement dV und ein Oberflächenelement dO zugeordnet werden, so daß er von der Gesamtheit der Volumenelemente des Teilchens eine Anziehungskraft und von der Gesamtheit der Oberflächenelemente eine Abstoßungskraft erfährt. Aus der Potentialfunktion für diesen Punkt läßt sich dann dessen Gleichgewichtsabstand bestimmen. Wenn dieser Gleichgewichtsabstand für Punkt und Scheibe größer, kleiner oder ebenso groß ist wie für Punkt und Kugel, wird sich dieses Ergebnis wenigstens qualitativ auf die Gleichgewichtsabstände Scheibe—Scheibe und Kugel—Kugel übertragen lassen.

a) Kugel. Der betrachtete Punkt P befindet sich im Abstand l vom Kugelmittelpunkt M. R sei der Kugelradius. Der Abstand von P zu einem Element der Kugeloberfläche dO sei r. Der Radius von M zu dO bildet mit MP den Winkel ϑ. Dann gilt für das Flächenelement dO:

$$dO = R^2 \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi.$$

Für das Abstoßungspotential der gesamten Kugeloberfläche auf P erhält man dann gemäß [16]:

$$\Phi_{RK} = B \int_O \frac{dO}{r^n} = B \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{R^2 \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi}{r^n} =$$

$$= 2\pi B R^2 \int_0^{\pi} \frac{\sin\vartheta \cdot d\vartheta}{r^n}.$$

Für r gilt:

$$r^2 = R^2 + l^2 - 2\,Rl\cos\vartheta.$$

Wenn man r durch diesen Ausdruck ersetzt und ferner $-d\cos = \sin\vartheta \cdot d\vartheta$ einsetzt, erhält man:

$$\Phi_{RK} = -2\pi B R^2 \int_{+1}^{-1} \frac{d\cos\vartheta}{(R^2 + l^2 - 2\,Rl\cos\vartheta)^{n/2}}.$$

Die Integration ergibt:

$$\Phi_{RK} = \frac{\pi B R}{(n/2-1)\,l} \left(\frac{1}{(l-R)^{n-2}} - \frac{1}{(l+R)^{n-2}} \right).$$

Setzt man nun, wie verabredet, $n = 8$ ein, und führt man statt l den Abstand des Punktes von der Kugeloberfläche $d = l - R$ ein, so erhält man:

$$\Phi_{RK} = \frac{\pi B}{3} \cdot \frac{R}{(R+a)} \left(\frac{1}{a^6} - \frac{1}{(d+2R)^6} \right). \quad [18]$$

Ein Volumenelement der Kugel ist gegeben durch

$$dV = dO \cdot dR.$$

Nennt man jetzt r den Abstand von P und dV, so ergibt sich das Anziehungspotential gemäß [15] zu:

$$\Phi_{AK} = -A \int_O \int_0^R \frac{dO}{r^6}\, dR.$$

Die erste Integration über die Oberflächenelemente wurde oben schon ausgeführt. Wenn man das obige Ergebnis einsetzt, so erhält man:

$$\Phi_{AK} = -\frac{A\pi}{2l} \int_0^R R \left\{ \frac{1}{(l-R)^4} - \frac{1}{(l+R)^4} \right\} dR.$$

Die Integration ergibt:

$$\Phi_{AK} = -\frac{A\pi}{12\,l} \left\{ \frac{2R}{(l+R)^3} + \frac{2R}{(l-R)^3} + \frac{1}{(l+R)^2} - \frac{1}{(l-R)^2} \right\}$$

Setzt man statt l wieder den Abstand des Punktes von der Kugeloberfläche $d = l - R$ ein, so erhält man den folgenden Ausdruck für das Anziehungspotential:

$$\Phi_{AK} = -\frac{A\pi}{12} \cdot \frac{1}{(d+R)} \cdot \left\{ \frac{2R}{(d+2R)^3} + \frac{2R}{d^3} + \frac{2R}{(d+2R)^2} - \frac{1}{d^2} \right\}. \quad [19]$$

b) Scheibe. Die Lage des Punktes P wählen wir so, daß die Verbindungslinie zwischen P und dem Mittelpunkt der Kreisfläche der Scheibe M auf dieser Fläche senkrecht steht. Die Scheibe sei so dünn, daß lediglich die Oberflächenelemente der beiden Kreisflächen Beiträge zum Abstoßungspotential liefern und die Wirkung des Zylindermantels zu vernachlässigen ist. Wir betrachten vorerst nur die P nächste Kreisfläche (Vorderseite der Scheibe). Ein Oberflächenelement dO dieser Fläche habe von P den Abstand r und vom Mittelpunkt M der Kreisfläche den Abstand t. Der Abstand PM sei l und der Winkel zwischen l und r bei P sei ϑ. Dann gilt für das Oberflächenelement:

$$dO = t\,dt \cdot d\varphi.$$

Ferner bestehen die Beziehungen:

$$t = l \cdot \operatorname{tg}\vartheta; \quad dt = \frac{l}{\cos^2\vartheta} \cdot d\vartheta; \quad r = \frac{l}{\cos\vartheta}.$$

Wenn man dies einsetzt, erhält man für das Abstoßungspotential Φ_1 der vorderen Scheibenfläche auf P gemäß [16]

$$\Phi_1 = \frac{2\pi B}{l^{n-2}} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta_R} \sin\vartheta \cos^{n-3}\vartheta \cdot d\vartheta,$$

ϑ_R entspricht dem größten vorkommenden ϑ-Wert, d. h. gilt für ein Oberflächenelement am Scheibenrand. Daher gilt für ϑ_R, wenn R = Scheibenradius:

$$\cos\vartheta_R = \frac{l}{\sqrt{R^2 + l^2}}.$$

[4]) Die genaue Berechnung der Integrale [15] und [16] für Teilchen verschiedener Gestalt verspricht interessante Aussagen über die Abhängigkeit des Verhaltens kolloider Teilchen von ihrer Gestalt. Hierüber ist eine spätere Arbeit geplant.

Die Integration führt daher zu folgendem Ausdruck:

$$\Phi_1 = \frac{2\pi B}{n-2} \cdot \{l^{2-n} - (R^2 + l^2)^{1-n/2}\}.$$

Das von der Scheibenrückwand herrührende Potential hat dieselbe Form, nur ist statt l der Abstand $l + s$ einzusetzen. Für die Scheibendicke s führen wir wieder $s = q \cdot R$ ein und ferner wird $l = d$ und $n = 8$ eingesetzt. Dann erhält man für das gesamte Abstoßungspotential:

$$\Phi_{RS} = \frac{\pi B}{3}\left\{\frac{1}{d^6} + \frac{1}{(d+qR)^6} - \frac{1}{(R^2+d^2)^3} - \frac{1}{(R^2+[d+qR]^2)^3}\right\}. \quad [20]$$

Zur Berechnung des Anziehungspotentials wollen wir näherungsweise annehmen, daß die Dicke der Scheibe zu vernachlässigen sei, so daß jedem Flächenelement dO der vorderen Kreisfläche ein Volumenelement $dV = dO \cdot s$ zuzuordnen ist, wobei $s = qR$ die Dicke der Scheibe bedeutet. Zur Berechnung des infolge der Wirkung der Volumenelemente bestehenden Anziehungspotentials kann man daher in erster Näherung[5]) über die Oberflächenelemente einer Kreisfläche integrieren und das Ergebnis mit qR multiplizieren. Entsprechend den obigen Ergebnissen erhält man daher für das Anziehungspotential ($n = 8$):

$$\Phi_{AS} = -\frac{A\pi}{2} \cdot qR\left\{\frac{1}{a^4} - \frac{1}{(R^2+a^2)^2}\right\}. \quad [21]$$

Zur numerischen Auswertung der Formeln [18] bis [21] wurde $R = 1$ und $q = 0{,}01$ gesetzt, d. h. es werden Kugeln und flache Scheiben von gleichem Radius miteinander verglichen. Für die Konstanten A und B werden die willkürlichen Festsetzungen:

$$\frac{A\pi}{3} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{B\pi}{3} = 10^{-3}$$

getroffen. Diese Festsetzungen betreffen nur die absolute Größe der berechneten Potentiale, nicht aber deren gegenseitigen Verhältnisse, auf die es bei dieser allgemeinen Betrachtung allein ankommt.

Unter diesen Annahmen über R, q, A, B wurden die Abstoßungspotentiale Φ_{RK}' und Φ_{RS}' und die Anziehungspotentiale Φ_{AK}' und Φ_{AS}' für Kugel (K) und Scheibe (S) auf einen im Abstand d von der Kugel- oder Scheibenoberfläche befindlichen Punkt berechnet. Die Summe beider Einzelpotentiale ergibt die Gesamtpotentiale Φ_K' und Φ_S' für Kugeln und Scheiben von gleichem Radius. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VII und in der Fig. 5 zusammengestellt

Man sieht, daß das Potentialminimum des Punktes bei der Scheibe bei einem Abstand von ca. 0,42 und bei der Kugel bei ca. 0,15 liegt. Der Gleichgewichtsabstand des Punktes von der Teilchenoberfläche ist also größer, wenn das Teilchen Scheibenform hat, als wenn es kugelig ist (Scheibenradius = Kugelradius).

Bei der Fig. 5 ist zu beachten, daß das Potential in logarithmischem Maßstab abgetragen ist. In linearem Maßstab wäre der Unterschied der Tiefe der Potentialmulden noch wesentlich deutlicher.

Man wird dieses Ergebnis auch auf zwei Kugeln und auf zwei Scheiben übertragen können:

Der Gleichgewichtsabstand zweier Kugeln ist also von gleicher Größenordnung, wahrscheinlich jedoch noch beträchtlich kleiner als der zweier Scheiben vom Kugelradius. Dieses Ergebnis wird durch folgende Überlegung plausibel: Die Anziehungskraft zwischen zwei Teilchen geht von den Volumina, die Abstoßungskraft von den Oberflächen aus. Da für eine Kugel das Verhältnis Volumen zu Oberfläche wesentlich größer ist als für eine Scheibe, ist auch für zwei Kugeln für einen gegebenen Abstand das Verhältnis der Anziehungskraft zur Abstoßungskraft verhältnismäßig größer als für zwei Scheiben. Daher entspricht die kräftefreie Lage (das Potentialminimum) bei zwei Kugeln einem kleineren Abstand als bei zwei Scheiben. Die zu Anfang dieses Abschnitts angestellte Überlegung wird also durch diese genauere Betrachtung der Abhängigkeit der Potentialfunktion voll bestätigt. Die größere Thixotropie blättchenförmiger Teilchen läßt sich rein geometrisch deuten.

Zum Schluß sei noch angemerkt, daß die Lage des Potentialminimums bei größerem Abstand bei den Scheiben noch eine weitere wichtige Folge hat. Je größer nämlich der Gleichgewichts-

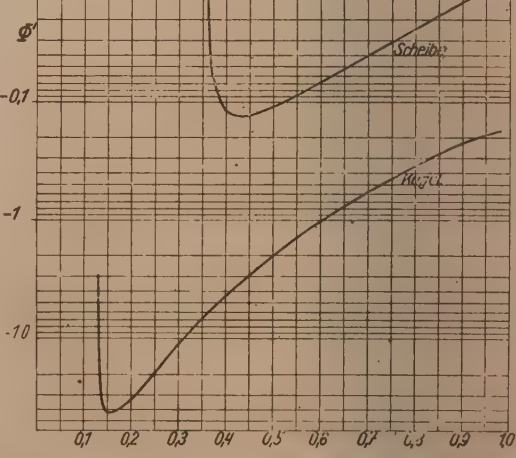


Fig. 5. Potential einer Kugel und einer Scheibe auf einen Punkt im Abstand d von der Kugel- bzw. Scheibenoberfläche (vgl. Tabelle 7).

[5]) Durch diese Näherung werden die Absolutbeträge der nach [21] berechneten Potentiale für kleine d zu groß. In den Zahlen der Tabelle VII ist der auf diese Weise entstandene Fehler für $d > 0{,}1$ zu vernachlässigen.

Tabelle VII. Potential einer Kugel (Φ_K') und einer Scheibe (Φ_S') auf einen im Abstand d von der Kugel- oder Scheibenoberfläche befindlichen Punkt.

d	Φ_{RS}'	Φ_{AS}'	Φ_S'	Φ_{RK}'	Φ_{AK}'	Φ_K'
0,01	$+1{,}02 \cdot 10^{9}$	$-1{,}50 \cdot 10^{6}$	$+1{,}02 \cdot 10^{9}$	$+9{,}90 \cdot 10^{8}$	$-4{,}92 \cdot 10^{5}$	$+9{,}90 \cdot 10^{8}$
0,05	$+8{,}54 \cdot 10^{4}$	$-2{,}40 \cdot 10^{3}$	$+8{,}30 \cdot 10^{4}$	$+6{,}10 \cdot 10^{4}$	$-3{,}81 \cdot 10^{3}$	$+5{,}72 \cdot 10^{4}$
0,10	$+1{,}57 \cdot 10^{3}$	$-1{,}50 \cdot 10^{3}$	$+1{,}42 \cdot 10^{3}$	$+9{,}09 \cdot 10^{3}$	$-4{,}54 \cdot 10^{3}$	$+4{,}55 \cdot 10^{3}$
0,13	—	—	—	$+1{,}83 \cdot 10^{3}$	$-1{,}88 \cdot 10^{3}$	$-4{,}90$
0,15	—	—	—	$+7{,}64 \cdot 10^{1}$	$-1{,}19 \cdot 10^{3}$	$-4{,}26 \cdot 10^{1}$
0,20	$+2{,}37 \cdot 10^{1}$	$-9{,}35$	$+1{,}79 \cdot 10^{1}$	$+1{,}30 \cdot 10^{1}$	$-4{,}69 \cdot 10^{1}$	$-3{,}39 \cdot 10^{1}$
0,30	$+2{,}50$	$-1{,}84$	$+6{,}60 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}05$	$-1{,}22 \cdot 10^{1}$	$-1{,}11 \cdot 10^{1}$
0,35	$+1{,}00$	$-9{,}80 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}00 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
0,37	$+7{,}21 \cdot 10^{-1}$	$-7{,}89 \cdot 10^{-1}$	$-6{,}80 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
0,40	$+4{,}55 \cdot 10^{-1}$	$-5{,}76 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}21 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}74 \cdot 10^{-1}$	$-4{,}53$	$-4{,}36$
0,45	$+2{,}26 \cdot 10^{-1}$	$-3{,}55 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}29 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
0,50	$+1{,}20 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}31 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$+4{,}27 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}02$	$-1{,}98$
0,60	$+4{,}00 \cdot 10^{-2}$	$-1{,}07 \cdot 10^{-1}$	$-6{,}70 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}34 \cdot 10^{-2}$	$-1{,}05$	$-1{,}04$
0,70	$+1{,}57 \cdot 10^{-2}$	$-5{,}56 \cdot 10^{-2}$	$-3{,}99 \cdot 10^{-2}$	$+5{,}00 \cdot 10^{-3}$	$-5{,}93 \cdot 10^{-1}$	$-5{,}88 \cdot 10^{-1}$
0,80	$+6{,}96 \cdot 10^{-3}$	$-3{,}13 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}40 \cdot 10^{-2}$	$+2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$-3{,}57 \cdot 10^{-1}$	$-3{,}55 \cdot 10^{-1}$
0,90	$+3{,}31 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}79 \cdot 10^{-2}$	$-1{,}46 \cdot 10^{-2}$	$+9{,}88 \cdot 10^{-4}$	$-2{,}23 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}23 \cdot 10^{-1}$
1,00	$+1{,}70 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$-9{,}60 \cdot 10^{-3}$	$+4{,}99 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}49 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}49 \cdot 10^{-1}$

abstand der Teilchen ist, desto weniger tief ist das Potentialminimum, da dieses Minimum dann in Bereichen liegt, in denen das Anziehungspotential einen nur noch geringen Wert hat (vgl. Tabelle VII und Fig. 5). Nun ist aber (vgl. S. 221) gerade ein flaches Potentialminimum die Vorbedingung für die Erscheinung der Thixotropie. Denn es genügt bei thixotropen Gelen ja schon eine ganz geringe Erschütterung, um die Teilchen aus den Potentialmulden herauszuheben. Somit ist auch aus diesem Grunde bei Blättchen am ehesten Thixotropie zu erwarten, während kugelige Teilchen (tiefes Potentialminimum bei kleinen Abständen) eher zur nicht reversiblen Koagulation neigen sollten (vgl. Fußnote S. 221).

Zusammenfassung.

Nach den Versuchen Winklers (2) ändert sich der Grad der Thixotropie eines bestimmten festen Körpers feiner Korngröße mit der Natur der Flüssigkeit. Der Grad der Thixotropie wird dabei definiert als das Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zum Volumen der festen Teilchen in einem Gel von 1 Min. Erstarrungszeit. Für Systeme mit Kaolinit fand Winkler eine bestimmte Reihenfolge der thixotropen Wirksamkeit verschiedener reiner Flüssigkeiten. Am stärksten thixotrop ist der Kaolinit in unpolaren Flüssigkeiten wie Hexan oder Benzol, geringer ist die Thixotropie in Dipolflüssigkeiten. Unter den letzteren ergeben höhere Alkohole die geringste Thixotropie. Dieselbe Reihenfolge der Flüssigkeiten ergab sich bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Schleifhärte des Quarzes von der Schleifflüssigkeit (3). Der Quarz ist am härtesten in denjenigen Flüssigkeiten, die die Systeme stärkster Thixotropie bilden. Danach zeigt ein System um so deutlicher thixotrope Eigenschaften, je größer die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase ist. Eine Erklärung dieses Zusammenhanges ergibt sich aus einer näheren Diskussion der Theorie der Thixotropie und der zur Deutung der Schleifeffekte entwickelten theoretischen Vorstellungen: Zwischen den festen Teilchen eines thixotropen Systems sind anziehende und abstoßende Kräfte anzunehmen, von denen die letzteren schneller mit der Entfernung abnehmen, so daß die Teilchen im starren Gel eine bestimmte kräftefreie Lage zueinander einnehmen. Die dieser Lage entsprechende Teilchenentfernung bestimmt die im starren Gel festgehaltene Flüssigkeitsmenge. Eine große Teilchenentfernung entspricht einem hohen Thixotropiegrad (viel Flüssigkeit im Gel). Die Abstoßungskraft ist auf unabgesättigte elektrische Ladungen der Teilchenoberfläche zurückzuführen. Das daher nahe der Teilchenoberfläche bestehende, mit wachsender Entfernung sehr schnell abnehmende elektrische Feld bewirkt auch eine Polarisation der Flüssigkeit. Je stärker die Flüssigkeitsteilchen in diesem Grenzflächenfeld polarisiert werden, desto weniger weit reicht die zwischen den Teilchen wirkende Abstoßungskraft, desto kleiner ist die Entfernung der Teilchen im Gel und desto geringer die Thixotropie des Systems. So ergibt sich eine Erklärung für den Zusammenhang zwischen der Thixotropie und den Schleifeffekten: Die Grenzflächenspannung Fest/Flüssig und damit die Schleifhärte ist in denjenigen Flüssigkeiten am größten, die am wenig-

sten im Grenzflächenfeld polarisiert werden, in denen also der Energieinhalt dieses Feldes am höchsten ist. Unpolare Flüssigkeiten können am wenigstens polarisiert werden, daher sind Schleifhärte und Thixotropie in ihnen am höchsten. Die Dipolflüssigkeiten erfahren im Grenzflächenfeld eine um so vollständigere Polarisation, je weniger sie assoziiert sind. Dies ist so zu erklären, daß die Dipolassoziate ihren Dipol inmitten eines größeren räumlichen Gebildes tragen, so daß die Teilchen stark assoziierter Flüssigkeiten aus räumlichen Gründen die Dipole nicht in die Gebiete hoher Feldstärke und steilen Feldabfalls bringen können, da das Grenzflächenfeld auch im Maßstab molekularer Dimensionen sehr steil abfällt. Der nach einem besonderen Verfahren berechnete Assoziationsgrad von Dipolflüssigkeiten ist daher der thixotropen Wirksamkeit (wie auch der durch die Schleifhärte bestimmbaren Grenzflächenspannung Fest/Flüssig) antibat.

Während so die Abhängigkeit der Thixotropie von der Natur der Flüssigkeit weitgehend durch die räumliche Gestalt der kleinsten „selbständigen" Flüssigkeitsteilchen bestimmt wird, sind die thixotropen Eigenschaften verschiedener fester Teilchen (bei gleichbleibender flüssiger Phase) in erster Linie von der Gestalt der Teilchen abhängig. Die bereits von anderen Autoren geäußerte Ansicht, daß anisometrische Teilchen thixotropere Systeme bilden als kugelige, konnte von Winkler, der die Thixotropie mikroskopischer Mineralteilchen bekannter Gestalt untersuchte, besonders deutlich bewiesen werden. Es kann nun gezeigt werden, daß diese Erscheinung einfach geometrisch zu deuten ist: ein Gel aus Blättchen enthält wesentlich mehr Flüssigkeit als ein solches aus Kugeln, wenn der Abstand der Blättchen voneinander ebenso groß ist wie der der Kugeln. Ferner ergibt sich aus einer ganz allgemeinen Betrachtung, daß der durch die Abstoßungs- und Anziehungskräfte bestimmte Gleichgewichtsabstand kreisrunder Blättchen von derselben Größenordnung (wahrscheinlich aber noch größer) ist als der von Kugeln mit dem Radius der Blättchen. Dabei wird nur vorausgesetzt, daß die Anziehungskräfte van der Waalsscher Natur sind, also von den Volumina abhängen, während die Abstoßungskräfte auf Oberflächenladungen zurückgeführt werden.

Schrifttum.

1. W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden 1942).
2. Helmut G. F. Winkler, Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938).
3. Wolf v. Engelhardt, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1942**.
4. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928); **78**, 324 (1937).
5. Szegvari und Schalek, Kolloid-Z. **32**, 318; **33**, 326 (1923).
6. E. A. Hauser, Kolloid-Z. **48**, 57 (1929).
7. L. Schiller, Fallversuche mit Kugeln und Scheiben. Handbuch für Experimentalphysik, Bd. IV, 2.
8. H. Kallmann, M. Willstätter, Naturwiss. **20**, 252 (1932).
9. H. Freundlich, Thixotropy (Paris 1935).
10. H. C. Hamacker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 1015 (1936); **56**, 3 (1937); Physica **4**, 1058 (1937).
11. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1932).
12. P. Debye, E. Hückel, Physik. Z. **24**, 185 (1923).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, VI.

Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer Systeme.

Von H. Umstätter (z. Z. Leipzig). (Eingegangen am 15. Oktober 1942)

Vor einiger Zeit[1]) wurde über eine Molekulargewichtsbestimmung von Schmierölen (Mg 300 bis 400) in Dekan-Fraktionen (Mg ca. 140) berichtet, die darauf beruht, daß sich die mittleren Molargewichte von Lösung und Lösemittel verhalten wie die Quadrate der absoluten kritischen Temperaturen gleichsteiler Viskositätstemperatur-Kurven.

Schon damals wurde gezeigt, daß die daraus über die Mischungsregel errechneten Molekulargewichte um so genauer sind, je kleiner das Massenverhältnis zwischen Lösungsmittel und gelösten Molekülen ist. Bei einem Versuch, diese Methode für höher molare Substanzen anzuwenden, wie z. B. Aluminiumstearat (Mg ca. 900) in Isooktan (Mg 104) zeigte sich, daß die Viskositätstemperaturkurve so flach verläuft, daß gleiche Steilheiten im Bereiche der halben kritischen Temperatur nicht realisierbar sind. Ähnliche Verhält-

[1]) Umstätter, Kolloid-Beih. **34**, 36 (1931); Kolloid-Z. **97**, 53 (1941).

nisse liegen vor bei höhermolaren Schmierölen (über 600) in mikromolaren Lösemitteln wie Benzol (Mg 78). Daraus geht hervor, daß heteromolare Lösungen mit steigendem Massenverhältnis nicht nur ungenauere Ergebnisse liefern, sondern die Bedingungen zu einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Mischungsregel auch nicht mehr erfüllt werden können. Zu den Messungen wurde das in den Jahren 1930/31 verwendete[1]) Viskosimeter für die Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung wie folgt dimensioniert und verwendet:

Kapillarradius	0,0281	cm
Kapillarlänge	30	cm
Maximale Niveaudifferenz .	35	cm
Inhalt der großen Kugel . .	5	cm^3
Inhalt der kleinen Kugel . .	1	cm^3
Konstante der großen Kugel	0,0056	
Konstante der kleinen Kugel	0,02563	

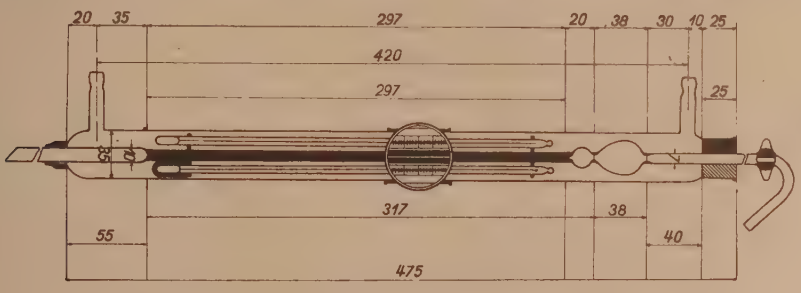


Fig. 1. Viskosimeter für Molekulargewichtsbestimmungen.

Den heutigen Laboratoriumsverhältnissen entsprechend wurden Anschlüsse für den Höppler-Thermostaten vorgesehen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, sind jetzt zwei Thermometer vorgesehen, von denen das eine ungeschützte die Badtemperatur anzeigt, während das andere mit einem Wärmeschutz von gleicher oder größerer Wärmeübergangszahl als die zu untersuchende Flüssigkeit umgeben ist. Dadurch wird erreicht, daß die zum Temperaturausgleich erforderliche Zeit an den Angaben der beiden Thermometer geschätzt werden kann, indem übereinstimmende Angaben der beiden Thermometer auch Temperaturausgleich im Inneren der Kapillare anzeigen, wenn diese vor Beginn der Erwärmung gefüllt wurde. Die Ablesung der in Zehntelgrad geteilten Thermometer erfolgt mittels Lupe. Die Kapillare ist nach wie vor etwa dreimal so lang als üblich. Das ermöglicht bei gleicher Ausflußzeit ein etwa dreimal kleineres Volumen vorzusehen, was die Hagenbach-Korrektur, die dem Verhältnis Volumen/Kapillarlänge proportional ist, auf etwa das Neunfache verringert. Man kann auf diese Weise zwei Kugeln vorsehen und damit die gleiche Kapillare für zwei verschiedene Meßbereiche verwenden, ohne zu große Hagenbach-Korrekturen befürchten zu müssen. Wie daraus hervorgeht, ist diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung nur für mikromolekulare Substanzen verwendbar. Auch hier nötigt die Höhe der Temperatur zu schwerer flüchtigen Lösemitteln und damit zu einer Verringerung des Massenverhältnisses von Lösemittel zu gelösten Molekülen. Letztere Forderung ist bei viskosimetrischen Methoden besonders wichtig, weil der Binnendruck sich am wenigsten bei hoher, die Verdampfungswärme aber bei tiefer Temperatur am geringsten verändert.

59

Abschnitt a: Die untere und obere kritische Temperatur.

Woher die starke Abhängigkeit vom Massenverhältnis der Moleküle herrührt, wird später noch ausführlicher erörtert. Jetzt soll nur gezeigt werden, von welchen Zustandsgrößen die Viskosität abhängt und welchen konstitutionellen Einflüssen sie unterworfen ist.

Zu der reinen Viskositätstemperaturfunktion gelangt man nach Substitution des Zeitparameters in der Maxwellschen Spannungsgleichung

$$F = E \cdot \tau \cdot d/dt + C \cdot e^{-t/\tau} \qquad (1)$$

die zweckmäßig als Viskositätsgleichung geschrieben wird

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{-t/\tau}. \qquad (2)$$

Durch den entsprechenden Zeitparameter in der Newtonschen Abkühlungsgleichung

$$T = T_\infty + (T_0 - T_\infty) \cdot e^{-\alpha\tau/\Delta y^2}, \qquad (3)$$

worin η_0 = Anfangsviskosität; η_∞ = stationäre Viskosität; T_0 = Anfangstemperatur; T_∞ = Endtemperatur; τ = Relaxationsdauer; α = Temperaturleitfähigkeit; Δy = Extremalwert der Schichtdicke bedeuten.

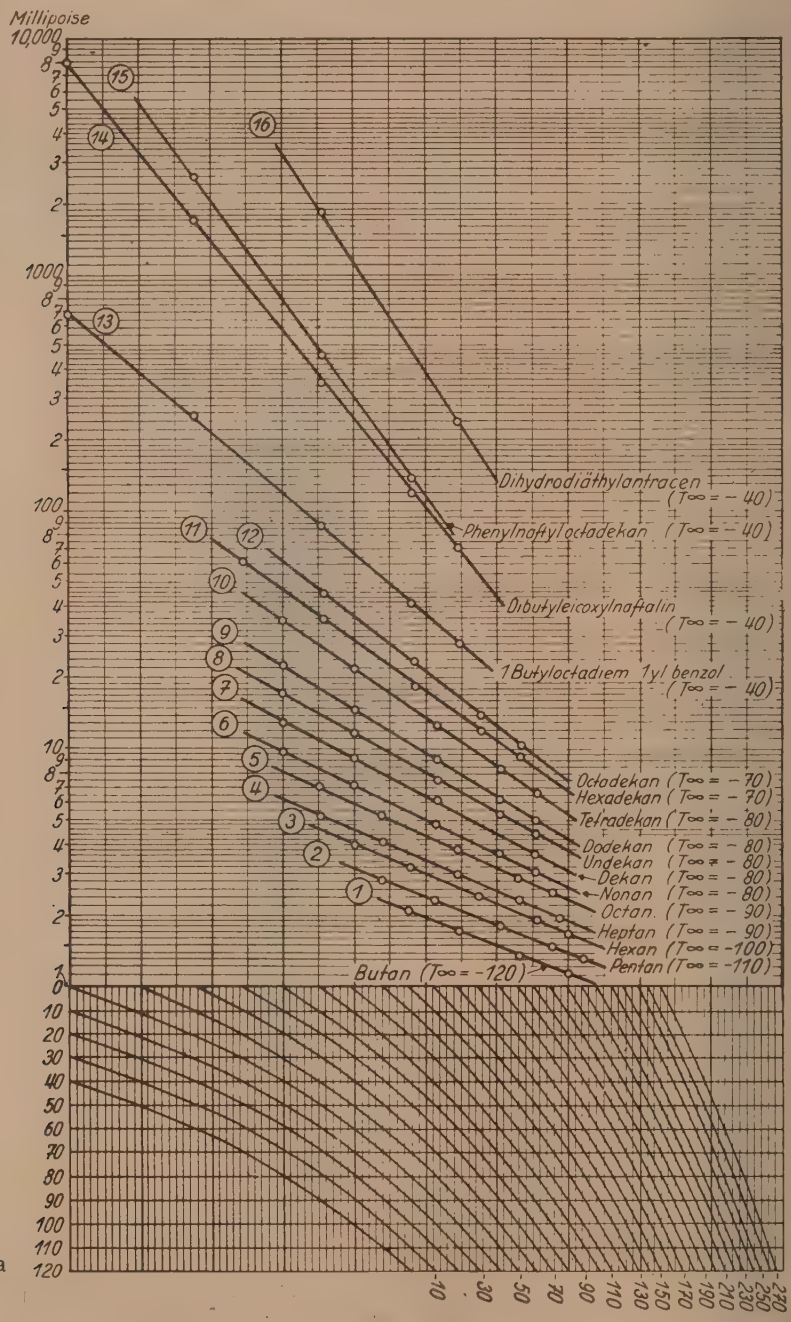

Millipoise
10,000
1000
100
10
1
0
Dihydrodiäthylanthracen (T∞ = – 40)
Phenylnaftyloctadekan (T∞ = – 40)
Dibutyleicoxylnaftalin (T∞ = – 40)
1Butyloctadiem 1yl benzol (T∞ = – 40)
Octadekan (T∞ = – 70)
Hexadekan (T∞ = – 70)
Tetradekan (T∞ = – 80)
Dodekan (T∞ = – 80)
Undekan (T∞ = – 80)
Dekan (T∞ = – 80)
Nonan (T∞ = – 80)
Octan (T∞ = – 90)
Heptan (T∞ = – 90)
Hexan (T∞ = -100)
Pentan (T∞ = -110)
Buton (T∞ = -120)
-10 -30 -50 -70 -90 -110 -130 -150 -170 -190 -210 -230 -250 -270

Fig. 2a

Die Substitution erfolgt unter der Bedingung, daß t im gleichen Maßsystem gemessen, die Zeit im selben Sinne abläuft und auf gleichen Ursprung datiert werden kann. Letzteres ist nur dann möglich, wenn innere Reibung und Wärmeleitung spontan, d. h. gleichzeitig erfolgen. Ist dies der Fall, dann besteht zwischen beiden Vorgängen auch ein kausaler Zusammenhang, und zwar

$$\ln \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{\Delta y^2}{\alpha \tau} \cdot \ln \frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}, \qquad (4)$$

worin jetzt η_0 und η_∞ die zu den Temperaturen T_0

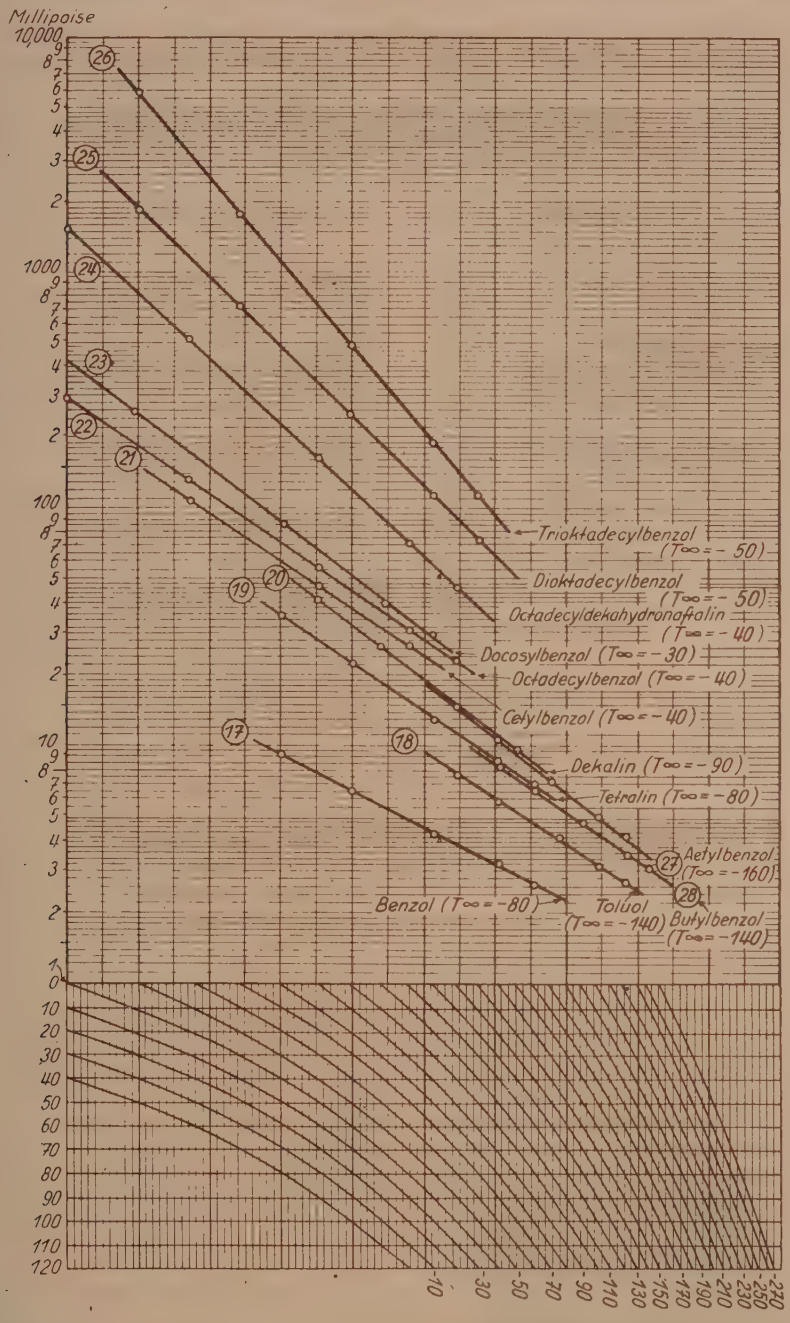

Millipoise
10,000
1000
100
10
1
Trioktadecylbenzol (T∞ = - 50)
Dioktadecylbenzol (T∞ = - 50)
Octadecyldekahydronaphtalin (T∞ = - 40)
Docosylbenzol (T∞ = - 30)
Octadecylbenzol (T∞ = - 40)
Cetylbenzol (T∞ = - 40)
Dekalin (T∞ = - 90)
Tetralin (T∞ = - 80)
Aetylbenzol (T∞ = - 160)
Benzol (T∞ = - 80)
Toluol (T∞ = - 140)
Butylbenzol (T∞ = - 140)
-10 -30 -50 -70 -90 -110 -130 -150 -170 -190 -210 -230 -250

Fig. 2 b

und T_∞ gehörenden Randwerte der Viskosität bedeuten.

Da von dieser Methode der Verknüpfung zweier Exponentialfunktionen der Zeit, die anscheinend nichts miteinander zu tun haben, noch öfter Gebrauch gemacht wird, soll auf die prinzipielle Berechtigung derselben näher eingegangen werden.

Wenn wir in der Natur zwei Ereignisse *a* und *b* stets in unmittelbarer Aufeinanderfolge beobachten, gewöhnen wir uns so sehr daran, daß wir das erstere *a* als die Ursache und das letztere

b als die Wirkung bezeichnen, d. h. kausal miteinander verknüpfen. Dazu haben wir nur dann eine Berechtigung, wenn wir uns mit aller Gewissenhaftigkeit davon überzeugt haben, daß nicht ein drittes Ereignis c dazwischentreten konnte, das möglicherweise als Ursache für die beobachtete Wirkung in Betracht kommt. Eine so umfassende Erfahrung wird in der Regel nie vorliegen. Man kann daher nur eine mehr oder minder große Wahrscheinlichkeit dafür angeben. Sie wird um so kleiner sein, je geringer der Zeitabstand der beiden Ereignisse a und b ist. Sie wird zur Gewißheit, daß ein drittes Ereignis c als mögliche Ursache von b nicht in Frage kommt, wenn die beiden Ereignisse a und b gleichzeitig nebeneinander ablaufen. Es ist dagegen ausgeschlossen, daß Ereignis a Ursache von Ereignis b ist, wenn die Reihenfolge sich umkehrt, d. h. a sich später ereignet als b. Wir sehen daraus, daß Kausalität und Gleichzeitigkeit aufs Innigste miteinander verknüpft sind. Somit ist durch die Datierung der Zeitparameter auf den gleichen Ursprung auch der kausale Zusammenhang geschaffen. Da die Gleichung (4) auf allgemeinen Voraussetzungen beruht, können die Randbedingungen bis an die Grenze verlegt werden, wo Singularitäten zu erwarten sind. Erfolgt die Zustandsänderung bei konstantem Volumen, so sind solche normalerweise erst an den Grenzen des flüssigen Aggregatzustandes zu erwarten, d. h. die Randbedingungen sind Siede- und Erstarrungspunkt der Flüssigkeit. Erwärmt man also eine Flüssigkeit bei konstantem Volumen, dann wird sie erst bei der kritischen Temperatur in die Gasform übergehen. T_0 ist daher die obere kritische Temperatur. Kühlt man die Flüssigkeit bei konstantem Volumen ab, dann wird sie ebensowenig bei ihrem Normalschmelzpunkt erstarren, als sie beim Normalsiedepunkt siedet. Es werden vielmehr in ihr Soge (negative Drucke) auftreten, die bis an die Grenze der Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit steigen können. Unter dem Einfluß dieser Soge wird die Flüssigkeit noch über einen geraumen Temperaturbereich hinaus plastisch verformt werden können. Einmal wird aber dieser Sog so groß, daß die Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit überschritten wird und die Flüssigkeit sich nicht mehr dehnt oder fließt, sondern bricht. Bei dieser Temperatur ist die Beweglichkeit der Moleküle so gering, daß beim Erstarren keine latente Schmelzwärme mehr frei wird. Wegen dieser Ähnlichkeit des Zustandes mit der oberen kritischen Temperatur wollen wir diesen Punkt die „untere kritische Temperatur" nennen. Unterhalb dieser Temperatur gibt es kein Fließen mehr. Auch der stärkste Sog wird die Flüssigkeit nur zerreißen, nicht aber plastisch verformen können. Diese Temperatur muß nicht unbedingt beim absoluten Nullpunkt liegen, sondern kann sogar (wie beim Diamant, der keine Spur von Plastizität zeigt) über Zimmertemperatur liegen. Diese Temperatur ist ein ebenso übereinstimmender Zustand der Materie wie die obere kritische Temperatur.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Flüssigkeiten in übereinstimmenden Zuständen (z. B. beim Siedepunkt) auch annähernd gleiche Viskosität aufweisen. Nach Lederer[2]) soll die kinematische Viskosität aller Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur gleich sein. Dies ist insofern bemerkenswert, als sich daraus ergibt, daß in übereinstimmenden Zuständen die kinematische Viskosität unabhängig ist vom Molekulargewicht. Das Gleiche gilt von der unteren kritischen Temperatur, wo $\eta = \infty$ wird. Der Wert η_∞ in Beziehung (4) wird erst erreicht für $T = \infty$ oder $T_0 = T_\infty$. Das ist für unendlich hohe Temperatur oder Kongruenz von oberer und unterer kritischer Temperatur, also nur beim idealen Gas der Fall. η_∞ ist daher die Viskosität im idealen Gaszustand. Ihr Temperaturkoeffizient ist 0. Bei hochviskosen Flüssigkeiten ist $\eta \gg$ als η_∞ und daher kann Gleichung (4) wie folgt vereinfacht werden:

$$\ln \eta/\eta_0 = \Delta y^2/a\tau \cdot \ln \frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}. \qquad (5)$$

Tragen wir daher $\ln \eta$ als Funktion von $\ln (T - T_\infty)$ auf, so erhalten wir streng genaue Geraden, wie Fig. 2 zeigt, die annähernd gegen einen Punkt konvergieren. Annähernd darum, weil die Erwärmung infolge thermischer Dilatation nicht streng isochor ist. Um das Auffinden von T_∞ zu erleichtern, ist unter der Abszisse ein Hilfskoordinatensystem angebracht, in dem $\ln (T - T_\infty)$ als Funktion von T abgetragen ist. Man braucht dann lediglich diejenige T_∞-Kurve herauszusuchen, bei der die Viskositätswerte im logarithmischen Maßstab als Funktion von T keine Krümmungen mehr aufweisen. Man sieht daraus einerseits, daß T_∞ nicht mit dem absoluten Nullpunkt zusammenfällt und andererseits η_0 in der Tat für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe nahezu konstant ist. Die Größe $\Delta y^2/a\tau$ erweist sich sodann als temperaturunabhängig. Genaue, auch den wirklichen Fixpunkten entsprechende Daten sind allerdings nur durch Viskosimetrie bei konstantem Volumen zu erwarten. Nach Gleichung (4) sollte daher

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{\Delta y^2}{a\tau (T - T_\infty)} \qquad (6)$$

[2]) Lederer, Kolloid-Beih. 34, 276 (1931).

sein, d. h. der früher auf thermodynamischem Wege abgeleitete Temperaturkoeffizient

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{E \cdot M \cdot dS}{\varrho R T^2 dy} \tag{7}$$

kann in seinem Temperaturgang angegeben werden. Aus (6) und (7) folgt nämlich für den Binnendruck $P = E \cdot dS/dy$.

$$\frac{E \cdot dS}{\varrho \cdot dy} = \frac{R \cdot \Delta y^2 \cdot T^2}{M \cdot \alpha \tau (T - T_\infty)}, \tag{8}$$

d. h. der Binnendruck nimmt nicht, wie die Oberflächenspannung oder Scherelastizität, linear mit der Temperatur ab, sondern nähert sich asymptotisch der oberen kritischen Temperatur und hat bei T_∞ ein Maximum. Nur so ist der plötzliche Anstieg in der Nähe des Erstarrungspunktes erklärlich. Die thermodynamisch abgeleitete Beziehung

$$\ln \cdot \eta/\eta_0 = \frac{E \cdot M}{\varrho R T} \tag{9}$$

sieht diese Unstetigkeit nicht bzw. erst beim absoluten Nullpunkt vor. Binnendruck, Oberflächenspannung und Verdampfungswärme haben daher verschiedenartigen Temperaturverlauf, wie die Fig. 4 zeigt. Es ist daher schon jetzt nützlich, sich darüber klar zu werden, daß auch die Kohäsionen, die sich aus der Dampfdruckkurve bzw. der Verdampfungswärme errechnen lassen, andere Zahlenwerte ergeben als die, welche man aus dem Binnendruck bzw. aus der Viskositätskurve errechnen kann. Festzuhalten ist jedoch, daß von beiden gekrümmten Kurven jede in einem bestimmten Temperaturbereich ein annähernd lineares Stück aufweisen. Bei der Verdampfungswärme liegt es bei tiefen, beim Binnendruck bei hohen Temperaturen. Nur in diesem Bereiche sind ähnlich einfache Verhältnisse für die Viskosität zu erwarten wie beim Dampfdruck. Wie daraus hervorgeht, führt die Strukturmechanik zu allgemeineren Beziehungen zwischen Viskosität und Temperatur als die Thermodynamik. Sie kann jedoch als Kontinuumstheorie grundsätzlich nur dann hypothesenfreie Angaben über Diskontinuitäten der Materie machen, wenn Extremalwerte eingeführt werden.

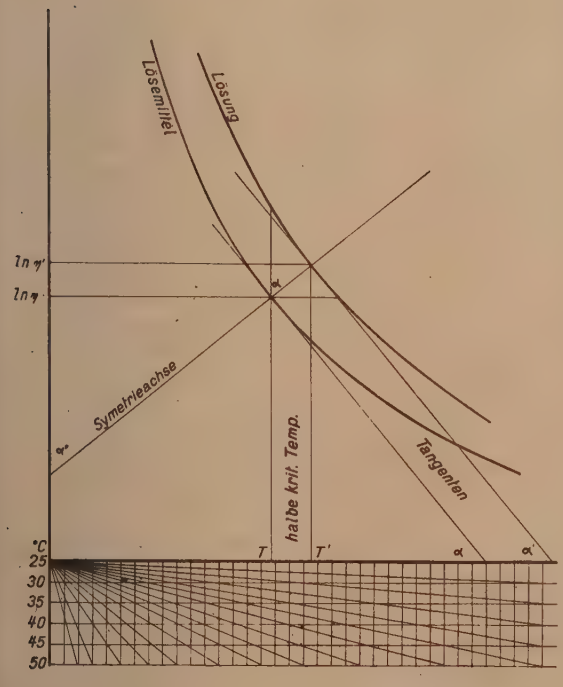


Fig. 3. Bedingungen für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Mischungsregel.

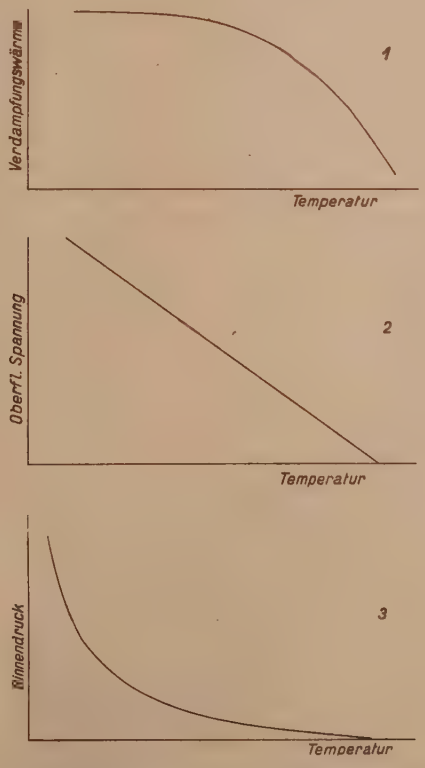


Fig. 4. Typischer Verlauf von Verdampfungswärme, Oberflächenspannung und Binnendruck.

Abschnitt b: Strukturmechanische Bestimmung der Lineardimension von Molekülen.

Eine weitere Angabe der Strukturmechanik ist etwa über die Form der Moleküle, also eine Lineardimension derselben auszusagen. Wie schon früher dargelegt, müßte die Zerreißfestigkeit einer Flussigkeit sich als die Summe aller Zerreißfestigkeiten derjenigen Lamellen ergeben, die die Flüssigkeit aufbauen. Es müßte daher

$$2\,\omega/r = E \qquad (10)$$

sein, worin ω = Oberflächenspannung; E = Scherelastizität; r = Grenzschichtdicke bedeuten. Der Faktor 2 rührt daher, daß eine freie Lamelle stets aus dimolekularen Schichten aufgebaut ist. Daraus ergibt sich die gewünschte Lineardimension des Moleküls zu

$$r = 2\,\omega/E. \qquad (11)$$

Die Scherelastizität läßt sich aus der Steilheit der Viskositätstemperaturfunktion mikromolekularer Systeme herleiten.

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{E \cdot M}{\varrho R T^2} \qquad (12)$$

oder für bestimmte Temperaturintervalle explizit nach der Formel

$$E = \frac{\varrho\,(\ln \eta - \ln \eta')\,R T T'}{(T' - T)\,M} \qquad (13)$$

errechnen. Da sowohl E als auch ω linear mit der Temperatur abnehmen, ist das auf diese Weise erhaltene r weitgehend unabhängig von der Temperatur. In der beigefügten Tabelle I sind einige solcher Lineardimensionen von Molekülen errechnet und den theoretischen aus Kernabständen errechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle I.

Stoff	Molgewicht	D_{20}	ω_{20}	$\ln \eta/\eta'$	$E \cdot 10^8$	r best. Å	r theoret. Å
Wasser	18	1,00	72,5	0,485	96,2	1,5	1,7
Methanol	32	0,792	23,02	0,275	24,3	1,8	1,7
Äthanol	46	0,789	22,03	0,379	23,2	1,90	2,3
n-Propanol	60	0,804	23,62	0,495	23,65	2,0	2,4
i-Propanol	60	0,804	21,14	0,414	19,77	2,1	2,4
n-Butanol	74	0,804	24,27	0,54	21,1	2,1	2,4
i-Butanol	74	0,804	22,58	0,6635	25,7	1,7	2,0
Hexan	86	0,6595	17,54	0,195	5,34	6,5	6,2
Oktan	114	0,7022	20,81	0,244	5,36	7,7	8,5
Benzol	78	0,8787	28,2	0,297	11,95	4,7	4,9
Zyklohexan	84	0,781	26,54	0,372	12,35	4,3	4,4
Toluol	92	0,8659	27,40	0,25	8,41	6,5	6,0
Äthylbenzol	106	0,8759	26	0,230	6,78	7,6	6,9
o-Xylol	106	0,8633	30,9	0,28	8,15	7,5	5,8
m-Xylol	106	0,8628	29,55	0,257	7,39	8,0	6,8
p-Xylol	106	0,861	29,7	0,25	7,25	8,2	6,8
Dekalin	138	0,899	31,48	0,410	9,98	6,3	6,1
Tetralin	132	0,974	33,36	0,377	9,9	6,8	5,9
Isopren	68	0,681	22,05	0,235	9,12	4,8	5,1
Diäthyläther	74	0,714	16,9	0,195	6,38	2,6	3,0
m-Kresol	108	1,030	37,34	0,468	15,82	4,7	4,8

Für T bzw. T wurde das Temperaturintervall 10 und 30° C gewählt. Als Atomabstände und Valenzwinkel wurden folgende zugrunde gelegt:

Atomabstände:

C—H	aliphatisch	1,08 Å
C—C	aliphatisch	1,54 Å
C—C	aromatisch	1,42 Å
C=C	olefinisch	1,34 Å
C=C	aromatisch	1,39 Å
C—O	ätherisch	1,43—1,49 Å
C=O	aldehydisch	1,15—1,25 Å
O—H	hydratisch	1,013 Å

Valenzwinkel:

C	aliphatisch	110° eben
C	aliphatisch	115° räumlich
O	hydratisch	104—106°
O	ätherisch	110°

Wie aus der Skizze und der beigefügten Ångström-Skala (in der ein schwarzer oder weißer Teilstrich = 1 Å ist) hervorgeht, stimmen die strukturmechanisch bestimmten Werte nicht nur größenordnungsmäßig mit den theoretischen überein, sondern geben auch noch feinere Unterschiede gut wieder. So wird z. B. Oktan länger als

Hexan, Äthylbenzol länger als Toluol, Toluol länger als Benzol, ferner p-Xylol länger als m-Xylol und dieses länger als o-Xylol usw. gefunden. Bei Alkoholen findet man wegen der starken Orientierung Werte, die ihrer Dicke entsprechen. Im allgemeinen stimmen die Werte auf etwa $^3/_4$ Å und besser überein. Es wäre verfrüht, jetzt schon auf noch vorhandene absolute Differenzen einzugehen, bevor man nicht über Messungen der Oberflächenspannung und Viskosität an der gleichen Substanzprobe verfügt. (Die vorliegenden Werte sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen.) Die Zahlen zeigen jedoch deutlich, daß sie besonders bei Kohlenwasserstoffen, bei denen chemische Methoden wegen der Reaktionsträgheit und elektrische Methoden wegen der geringen Polarität versagen, geeignet sind, zur Konstitutionsaufklärung herangezogen zu werden. Hervorzuheben ist, daß sich ein Molekül als um so länger erweist, je tiefer die Lage und flacher der Verlauf seiner Viskositätstemperaturkurve ist. Es ist also nicht so, daß langgestreckte Kettenmoleküle besonders starke Viskositätseffekte zeigen, sondern umgekehrt. Je kürzer und sperriger ein Molekül gebaut ist, desto höher liegt und steiler verläuft seine Viskositätstemperaturkurve. Dies ist nicht nur bei ganz kleinen Molekülen der Fall, sondern ist noch viel

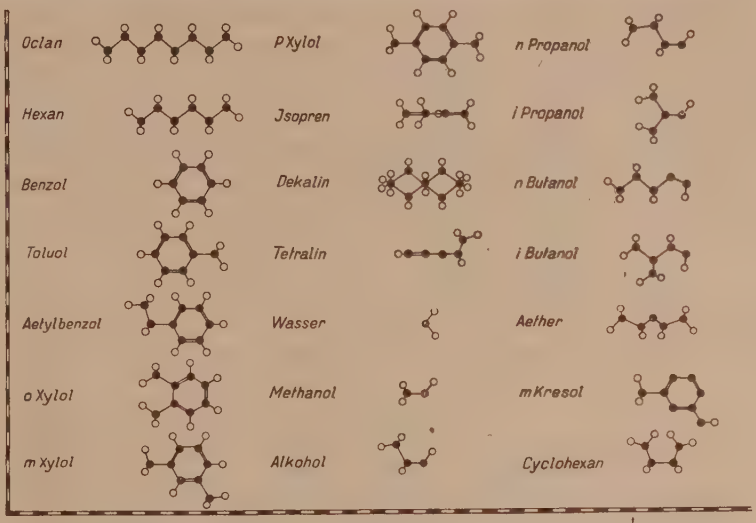


Fig. 5. Linearprojektion verschiedener Moleküle (1 Teilstrich = 1 A).

Tabelle II.

Kohlenwasserstoff	Molgewicht	Proz. $Ar \cdot C$	$V.\ I.$	$D/_{20}$	V 100° F in C st
Dihydrodiäthylantrazen . . . . . $C_{14}H_{10} < \begin{matrix} CH_2—CH_3 \\ CH_2—CH_3 \end{matrix}$	236	77,8	—390	1,014	35,7
Dihydrodioctylantrazen . . . . . $C_{14}H_{10} < \begin{matrix} (CH_2)_7—CH_3 \\ (CH_2)_7—CH_3 \end{matrix}$	404	46,5	—9	0,948	299
Phenylbenzylheptadekan . . . . . $C_6H_5—CH_2—CH(C_6H_5)—(CH_2)_{14}—CH_3$	406	40,0	+85	0,917	34,5
Dizyklohexylhexadekan . . . . . $\begin{matrix} C_6H_{11} \\ C_6H_{11} \end{matrix} > CH—(CH_2)_{14}—CH_3$	390	0	+98	0,879	32,9
n-Butylhentriakontan . . . . . $CH_3—(CH_2)_{14}—CH((CH_2)_3—CH_3)—(CH_2)_{14}—CH_3$	492	0	+151	0,824	25,2

ausgeprägter bei mittleren Kohlenwasserstoffen bekannter chemischer Konstitution, wie die voranstehende „Science of Petroleum“[3]) entnommene Tabelle synthetischer Kohlenwasserstoffe zeigt.

Weitere Werte finden sich bei Mikeska, Landa, Čech, Lehrer usw.[4]). Dies ist für die Herstellung von Schmierölen von fundamentaler Bedeutung, da man nach dieser Erkenntnis hochwertige Schmieröle nur aus langgestreckten monozyklischen Naphthenparaffinen, nicht aber aus den sperrigen polyzyklischen Paraffinaromaten herstellen kann. Zu derselben Konsequenz führt auch die Beziehung (4), wonach die Lage und Steilheit der Viskositätstemperaturkurve um so höher sein muß, je größer die kleinstmögliche Schichtdicke Δy ist.

Abschnitt e: Die Additivität der Molarkohäsion.

Es besteht nun die Frage, ob es nicht möglich ist, die Größe $E \cdot M/\varrho$ in Gleichung (7), die wir auch als Molekularkohäsion bezeichnen können, aus Atomäquivalenten, ähnlich der Molarrefraktion, additiv zusammenzusetzen. Wie aus der beigefügten Tabelle hervorgeht, ist dies möglich, wenn man die Molarkohäsionen in übereinstimmendem Zustande, z. B. bei der halben kritischen Temperatur, ermittelt.

Tabelle III.

Kohlenwasserstoff	Molgewicht	$T_k/2$ °C	$E \cdot M/\varrho$ best. cal	$E \cdot M/\varrho$ ber. cal	Differenz Proz.
Butan	58,1	212	1103	1256	—14
Pentan	72,1	235	1412	1425	—0,9
Hexan	86,1	254	1583	1532	3,2
Heptan	100,1	269	1583	1533	+1,2
Oktan	114,1	285	1993	1920	+3,3
Nonan	128,2	296	2150	2087	+3,1
Dekan	142,2	308	2327	2268	+2,7
Undekan	156,2	319	2496	2420	+3,2
Dodekan	170,2	330	2570	2590	+3,2
Tridekan	184,2	339	2818	2750	+2,5
Tetradekan	198,2	348	2970	2920	+1,6
Pentadekan	212,3	357	3126	3085	+1,2
Hexadekan	226,3	363	3230	3240	—0,3
Oktadekan	254,3	375	3450	3570	—3,4
Benzol	78	281	2350	2353	—0,2
Toluol	92	297	1805	1840	—2
Äthylbenzol	106	310	1950	1980	—1,5
Propylbenzol	120	320	2166	2150	+0,7
Butylbenzol	134	325	2235	2315	+1,4
o-Xylol	106	348	1955	1985	—1,5
m-Xylol	106	353	2013	1985	+1,3
p-Xylol	106	350	1957	1985	—1,5

Bei den Aromaten bewirkt der Eintritt des ersten Substituenten eine Abschwächung des Äquivalentes auf 350 cal. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Übereinstimmung auf rund 3 Proz. genau. (Die größere Abweichung bei Butan ist wahrscheinlich auf mangelnde Hagenbach-Korrektur zurückzuführen.) Auch diese Werte sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen.

Die Atomäquivalente der Molarkohäsionen, die sich hieraus ergeben, haben folgende Werte:

$$C = -431 \text{ cal.}$$
$$H = +298 \text{ cal.}$$
$$\| = +1050 \text{ cal.}$$

so daß sich für die CH_2-Gruppe ein Wert von etwa 165 cal. ergibt. Bei weiterer Verfeinerung der Messungen würden wahrscheinlich auch den Ringen besondere Äquivalente zugeordnet werden müssen, wie etwa beim Parachor oder der freien molaren Oberflächenenergie nach Bennett und Mitchell[5]). Es wird einer späteren Arbeit vorbehalten sein, die Rechnung soweit zu präzisieren, daß auch noch die Gliedrigkeit der Ringsysteme berücksichtigt werden kann. Sollte sich dieses Programm durchführen lassen, so darf mit einer weitgehenden Aufklärung der Struktur technischer Kohlenwasserstoffgemische gerechnet werden.

[3]) Dunstan, Nash, Brooks, Tizard (Oxford 1938), 4, 2657.

[4]) Evans, J. Instn. Petrol. Technologists 24, Nr. 180, 537 (1938).

[5]) Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1930), 45.

Abschnitt d: Strukturanalyse technischer Kohlenwasserstoffgemische.

Dieses Problem bietet besonderes Interesse für die Charakterisierung der Provenienz von Erdölkohlenwasserstoffen und ist insbesondere von Watermann und seiner Schule bearbeitet worden[6]). Diese Arbeiten, die aus dem Anilinpunkt, der spezifischen Refraktion und dem Molargewicht den Prozentgehalt aromatisch, naphthenisch und aliphatisch gebundener Kohlenwasserstoffatome zu berechnen bezwecken, sind des öfteren kritisiert worden, ohne daß jedoch bisher etwas Besseres an ihre Stelle hätte gesetzt werden können. Insbesondere war es A. Grosse[7]), der diese Arbeiten als nicht genügend theoretisch fundiert hingestellt und einen sogenannten „Naphthenindex" vorschlug. Es erübrigt sich, auf diese Vorschläge näher einzugehen, da sie weder theoretische Bedeutung noch praktische Verbreitung gefunden haben. Doch wurden, wie dieser Verfasser zeigt, die Methoden der Elementaranalyse in den letzten Jahren in USA. so weit vervollkommnet, daß an eine genaue Bestimmung der Bruttoformel

$$C_xH_y$$

von Kohlenwasserstoffen gedacht werden kann, vorausgesetzt, daß wir eine genaue Methode der Molekulargewichtsbestimmung besitzen. Aus dieser Bruttoformel kann man sich dann mittels der Refraktionsäquivalente für Natrium D-Licht, die folgende Werte haben

$$C = 2{,}184$$
$$H = 1{,}100$$
$$\| = 1{,}733$$

eine Molrefraktion M_e ausrechnen, die stets niedriger sein wird als die auf optischem Wege nach Lorenz-Lorenz[8])

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{M}{\varrho} = M_0, \qquad (14)$$

aus dem Brechungsexponenten n, der Dichte ϱ und dem Molgewicht M errechnete Molarrefraktion M_0. Die Differenz rührt daher, daß die Doppelbindungen durch die Elementaranalyse nicht, durch die optische Messung aber wohl erfaßt werden. Ist der Kohlenwasserstoff, wie z. B. bei allen Raffinaten, olefinfrei, was man an der fehlenden Bromzahl erkennt, dann kann die Differenz nur von den aromatischen Bindungen herrühren. In diesem Falle kann die Zahl derselben wie folgt berechnet werden:

$$\frac{M_0 - M_e}{1{,}733} = \| a. \qquad (15)$$

Denkt man sich diesen Kohlenwasserstoff nun soweit hydriert, daß alle Doppelbindungen abgesättigt werden, ohne daß eine Ringsprengung statthat, dann braucht man für jede Aromatenbindung je ein Wasserstoffatompaar. Dadurch erhöht sich die elementaranalytisch gefundene Molrefraktion M_e auf M_n.

$$M_n = M_e + A \cdot 2{,}200, \qquad (16)$$

wobei M_n die Molrefraktion des auf diese Weise entstandenen Naphthenkohlenwasserstoffes bedeutet. Diese Molrefraktion ist stets kleiner als die des entsprechenden Paraffines gleicher C-Atomzahl M_p. Da zu jeder Ringsprengung und Absättigung der hierdurch freiwerdenden Valenzen je ein Wasserstoffatompaar erforderlich wäre, kann aus dieser Zahlendifferenz die Anzahl der ausgesperrten Wasserstoffatompaare berechnet werden. Diese Zahl gibt daher die im Molekülverband vorliegende Anzahl von Ringen an,

$$\frac{M_p - M_n}{2{,}200} = \circ_R, \qquad (17)$$

wenn diese nicht einen geschlossenen Hohlraum umschließen, also eine Schale bilden. Da Schalen aus rein geometrischen Gründen nur aus mindestens 4 Ringen gebildet werden können, wird die Aufgabe erst problematisch, wenn mehr als 4 ausgesperrte H-Atompaare gefunden werden, was bisher bei Raffinaten nicht aufgetreten ist. Dieser Fall ist bei Kohlenwasserstoffen noch seltener wie der ebene Viererring und bisher nur beim Adamantan $C_{10}H_{10}$ gefunden worden. Immerhin halten amerikanische Autoren Gebilde wie das 12-Ringnaphthen $C_{20}H_{20}$, das aus 12 fünfgliedrigen Naphthenringen, die in Form eines Pentagondodekaeders angeordnet sind, für möglich. Dieses höchst wasserstoffarme, aber dennoch vollkommen gesättigte Dodekanaphthen zeigt 12 Ringe, aber nur

$$\frac{42-20}{2} = 11$$

ausgesperrte H-Atompaare als das entsprechende Paraffin gleicher C-Atomzahl $C_{20}H_{42}$. Ebenso wie das Adamantan, welches

$$\frac{22-16}{2} = 3$$

4 Ringe, aber nur 3 ausgesperrte Wasserstoffatompaare aufweist. Bei Schalenkohlenwasserstoffen ist also die Zahl der Ringe stets um 1 größer als die Zahl der ausgesperrten H-Atompaare.

[6]) Waterman, J. Inst. Petrol. Technologists 24, Nr. 171.

[7]) A. Große, Refiner natur. Gasoline Manufacturer (April 1939), 149.

[8]) Kremann, Pestemer, Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution (Dresden 1937).

Tabelle IV.

Kohlenwasserstoff	M_0	M_e	M_n	M_p	Mittlere Strukturformel
Benzol	26,18	21,11	27,56	29,91	C_6H_6 ‖ 2,93 ○ 1,07
1, 3, Dihydrobenzol	26,85	23,31	27,80	29,91	C_6H_8 ‖ 2,04 ○ 0,96
Tetrahydrobenzol	27,04	25,51	27,45	29,91	C_6H_{10} ‖ 0,88 ○ 1,12
Zyklohexan	27,72	27,71	27,73	29,91	C_6H_{12} ‖ 0,01 ○ 0,99
Hexan	29,88	29,91	29,87	29,91	C_6H_{14} ‖ —0,02 ○ 0,02
Methylpentan	29,94	29,91	29,95	29,91	C_6H_{14} ‖ 0,02 ○ —0,02
Äthylbutan	29,80	29,91	29,78	29,91	C_6H_{14} ‖ —0,06 ○ 0,06
Toluol	31,06	25,77	32,48	34,53	C_7H_8 ‖ 3,05 ○ 0,93
Xylol	35,49	30,34	36,87	39,14	C_8H_{10} ‖ 2,97 ○ 1.03
Äthylbenzol	35,64	30,34	37,20	39,14	C_8H_{10} ‖ 3,12 ○ 0,88
Oktan	39,16	39,14	39,16	39,14	C_8H_{18} ‖ 0,01 ○ 0,01
Äthylhexan	38,95	39,14	39,12	39,14	C_8H_{18} ‖ —0,01 ○ 0,01
Propylpentan	39,09	39,14	39,10	39,14	C_8H_{18} ‖ —0,02 ○ 0.02
Hydrinden	38,43	32,76	39,95	43,76	C_9H_{10} ‖ 3,27 ○ 1,73
Mesitylen	40,72	34,96	42,26	43,76	C_9H_{12} ‖ 3,32 ○ 0,68
Pseudokumol	40,49	34,96	41,98	43,76	C_9H_{12} ‖ 3,19 ○ 0,81
n-Propylbenzol	40,38	34,96	41,85	43,76	C_9H_{12} ‖ 3,13 ○ 0,86
3-Propylhexan	43,63	43,76	43,58	43,76	C_9H_{20} ‖ —0,08 ○ 0,08
Dekalin	43,85	43,98	43,80	48,38	$C_{10}H_{18}$ ‖ —0,08 ○ 2,08
Dekan	48,49	48,38	48,51	48,38	$C_{10}H_{22}$ ‖ 0,06 ○ —0.0
Isodekan	48,53	48,38	48,58	48,38	$C_{10}H_{22}$ ‖ 0,08 ○ —0,0
Tripropylmethan	48,28	48,38	48,25	48,38	$C_{10}H_{22}$ ‖ —0,06 ○ 0,06
3-Äthyltetradekan	76,06	76,09	76,05	76,09	$C_{16}H_{34}$ ‖ —0,02 ○ 0,02
2-Methylheptadekan	85,60	85,32	85,67	85,32	$C_{18}H_{38}$ ‖ 0,16 ○ —0,12
2-Methylnonadekan	94,92	94,56	95,02	94,56	C_2 H_{42} ‖ 0,21 ○ —0,25
3-Äthyloktadekan	94,65	94,56	94,67	94,56	$C_{20}H_{42}$ ‖ 0,05 ○ —0,05
cis 1, 2, 4, 5-Tetramethylzyklohexan	46,06	46,18	46,02	48,38	$C_{10}H_{20}$ ‖ —0,07 ○ 1.07
trans 1, 2, 4, 5-Tetramethylzyklohexan	46,05	46,18	46,01	48,36	$C_{10}H_{20}$ ‖ —0.08 ○ 1,06
Äthylzyklopentan	32,52	32,33	32,57	34,53	C_7H_{14} ‖ 0,11 ○ 0,89
Methylzyklohexan	32,47	32,33	32,51	34,53	C_7H_{14} ‖ 0,08 ○ 0,92
n-Heptan	34,54	34,53	34,55	34,53	C_7H_{16} ‖ 0,01 ○ —0,01
2-Methylhexan	34,57	34,53	34,60	34,53	C_7H_{16} ‖ 0,03 ○ —0,03
3-Methylhexan	34,45	34,53	34,42	34,53	C_7H_{16} ‖ —0,04 ○ 0,05
2, 2-Dimethylpentan	34,61	34,53	34,62	34,53	C_7H_{14} ‖ 0,04 ○ —0,04
2, 3-Dimethylpentan	34,31	34,53	34,38	34,53	C_7H_{16} ‖ —0,07 ○ 0,07
2, 4-Dimethylpentan	34,57	34,53	34,57	34,53	C_7H_{16} ‖ 0,02 ○ —0,02
3, 3-Dimethylpentan	34,32	34,53	34,49	34,53	C_7H_{16} ‖ —0,12 ○ 0,02
3-Äthylpentan	34,25	34,53	34,18	34,53	C_7H_{16} ‖ —0,16 ○ 0,16
2, 2, 3-Trimethylbutan	34,39	34,53	34,35	34,53	C_7H_{16} ‖ —0,08 ○ 0,13
Propylzyklopentan*)	37,14	36,94	37,20	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,12 ○ 0,88
2-Propylzyklopentan*)	37,13	36,94	37,18	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,11 ○ 0,89
Äthylzyklohexan*)	37,13	36,94	37,18	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,11 ○ 0,89
cis-o-Dimethylzyklohexan*)	37,08	36,94	37,12	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,08 ○ 0,92
trans-o-Dimethylzyklohexan*)	37,14	36,94	37,20	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,12 ○ 0,88
cis-m-Dimethylzyklohexan*)	37,14	36,94	37,20	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,12 ○ 0,88
trans-m-Dimethylzyklohexan*)	37,16	36,94	37,23	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,13 ○ 0,87
cis-p-Dimethylzyklohexan*)	37,20	36,94	37,27	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,15 ○ 0,85
trans-p-Dimethylzyklohexan*)	37,24	36,94	37,18	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,17 ○ 0,89
2, 2, 4-Trimethylpentan*)	39,25	39,14	37,27	39,14	C_8H_{16} ‖ 0,06 ○ 0,85
i-Butylzyklopentan*)	41,76	41,56	41,82	43,76	C_9H_{18} ‖ 0,12 ○ 0,88
cis 1, 2, 3-Trimethylzyklohexan*)	41,66	41,56	41,69	43,76	C_9H_{18} ‖ 0,06 ○ 0,94
cis 1, 2, 4-Trimethylzyklohexan*)	41,80	41,56	41,87	43,76	C_9H_{18} ‖ 0,14 ○ 0,86
cis 1, 3, 5-Trimethylzyklohexan*)	41,93	41,56	42,02	43,76	C_9H_{18} ‖ 0,21 ○ 0,79
trans 1, 3, 5-Trimethylzyklohexan*)	41,96	41,56	42,07	43,76	C_9H_{18} ‖ 0,23 ○ 0,77
cis 1, 2, 3, 5-Tetramethylzyklohexan*)	46,18	46,18	46,18	48,38	$C_{10}H_{20}$ ‖ 0,00 ○ 1,00
trans 1, 2, 3, 5-Tetramethylzyklohexan*)	45,97	46,18	45,78	48,38	$C_{10}H_{20}$ ‖ —0,18 ○ 1,18
n-Butylbenzol					$C_{10}H_{14}$ ‖ 3,15 ○ 0,85
1, 2-Methylpropylbenzol					$C_{10}H_{14}$ ‖ 3,07 ○ 0,03
1, 2-Methylpropylzyklohexan					$C_{10}H_{20}$ ‖ —0,16 ○ 1,05
Butylzyklohexan					$C_{10}H_{20}$ ‖ 0,04 ○ 1,21
Dodekan					$C_{12}H_{26}$ ‖ 0,22 ○ 0,27

*) Helium D 3-Linie statt Natrium D-Linie.

Wenn man also von solchen äußerst seltenen Fällen absieht, was aller Erfahrung nach berechtigt ist, kann man für jeden Kohlenwasserstoff folgende mittlere Strukturformel angeben:

$$C_xH_y \parallel A \bigcirc R, \tag{18}$$

worin X = Zahl der C-Atome; Y = Zahl der H-Atome; A = Zahl der Aromatenbindungen; R = Zahl der Ringe bedeuten. Daraus geht hervor, daß man die Zahl der aromatisch gebundenen C-Atome angeben kann, nicht aber die der naphthenisch gebundenen ohne apriori-Kenntnis der Gliedrigkeit der Ringe. Die obenerwähnte Additivität der Molarkohäsionen werden darüber vielleicht Aufklärung bringen. Der Parachor kann diese Auskunft mit Sicherheit nur bei reinen Substanzen geben, wo man weiß, daß die Oberfläche die gleiche Zusammensetzung hat wie die kompakte Masse der Substanz. Letzteres kann mit einiger Näherung auch bei apolaren Kohlenwasserstoffgemischen der Fall sein. Die in der Tabelle IV angeführten 60 olefinfreien Kohlenwasserstoffe zeigen, daß die Versuchsergebnisse ausnahmslos über die Zahl der Ringe und Doppelbindungen eindeutig entscheiden lassen.

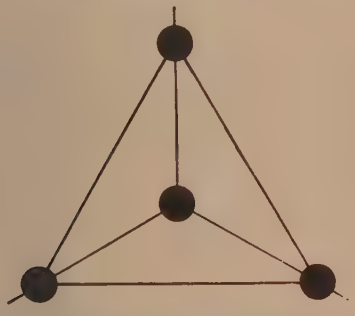


Fig. 6. Zur Bildung einer geschlossenen Schale sind mindestens 4 Ringe nötig.

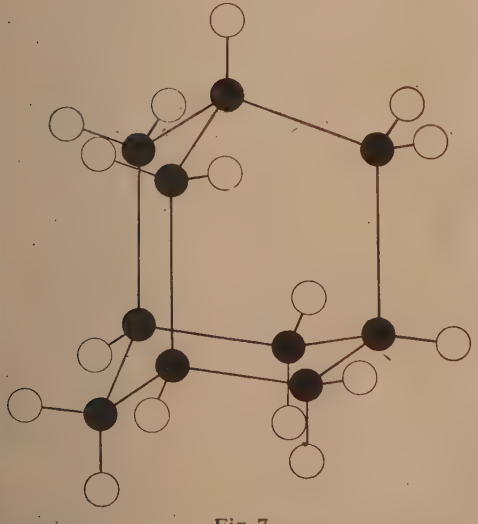


Fig. 7
Adamantam $C_{10}H_{16}$ (Schalenkohlenwasserstoff).

Über die Länge des Moleküls und damit über die Art der Verzweigung oder Unterteilung von Seitenketten kann ebenfalls nur unter der Bedingung etwas ausgesagt werden, daß Oberfläche und Inneres der Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung haben.

Wie daraus hervorgeht, kann jedem technischen Kohlenwasserstoff-Gemisch (welches olefinfrei ist) nicht nur ein mittleres Molekulargewicht zugeschrieben werden, sondern auch eine mittlere chemische Strukturformel. Hierdurch macht man sich die große Mannigfaltigkeit organisch-chemischer Ausdrucksweise zunutze, die am besten geeignet erscheint, um die verschiedenartigen Erdölkohlenwasserstoffe nach ihrer Provenienz zu kennzeichnen.

Abschnitt e:
Löslichkeit und Relaxationsdauer.

Da die Viskosität eines Flüssigkeitsgemisches nicht nur von der chemischen Struktur abhängt, sondern auch vom Lösungszustand, so ist es interessant, auch etwas über die Löslichkeit zu erfahren. Wie später gezeigt wird, kann aus der Steilheit der Fließkurve, die bei Newtonschen Flüssigkeiten stets den Wert

$$\Delta y^2/\mu \cdot \tau = 1 \tag{19}$$

hat, unter Berücksichtigung der Maxwellschen Definitionsgleichung der Viskosität

$$\underline{\mu} = E \cdot \tau \tag{20}$$

und der kinematischen Viskosität

$$\mu = \eta/\varrho \tag{21}$$

die Relaxationsdauer berechnet werden, wenn man für

$$\Delta y^2 \cdot r = m/\varrho \tag{22}$$

in Formel (19) einsetzt.

$$1/\tau = \sqrt{2\,\omega/m}, \tag{23}$$

worin $m = M \cdot 1{,}662 \cdot 10^{-24}$ das absolute Molekulargewicht bedeutet. Es zeigt sich, wie aus der Tabelle hervorgeht, daß Flüssigkeiten mit gleicher Relaxationsdauer auch meist gut ineinander löslich sind. Dies ist so zu erklären, daß zwischen Relaxationsdauer und Schwingungsdauer folgen-

der, schon früher abgeleiteter Zusammenhang besteht[9])

$$2\pi i/T = -1/\tau. \qquad (24)$$

Der Lösungsvorgang stellt sich danach also als ein Kopplungsphänomen dar. Nach dieser Auffassung sind Flüssigkeiten um so leichter ineinander löslich, je genauer ihre Eigenfrequenzen miteinander übereinstimmen. Auflösung findet demnach nur im Resonanzfalle statt. Nicht die Gleichheit der Oberflächenspannung verbürgt also die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten, sondern erst die Gleichheit des Quotienten aus Oberflächenspannung und Molekulargewicht. Sonst müßte z. B. n-Oktan und i-Propanol, die praktisch die gleiche Oberflächenspannung haben, sich besonders gut ineinander lösen, was keineswegs der Fall ist, während z. B. Methanol und Glyzerin, deren Oberflächenspannungen sehr verschieden sind, sich nicht ineinander lösen dürften, was jedoch sehr wohl der Fall ist. Vergleicht man aber ihre Relaxationszeiten, dann sind die von n-Oktan und i-Propanol verschieden, die von Methanol und Glyzerin praktisch identisch. Oder es hat Äther mit den in ihm leicht löslichen Hexan, Oktan und Tetrachlorkohlenstoff nahezu gleiche Relaxationsdauer, während die Oberflächenspannungen teilweise sehr verschieden sind. Die Relaxationsdauer der vier technisch wichtigen selektiven Lösemittel Furfurol, SO_2, Kresol und Nitrobenzol liegen nahe an den Werten der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Xylol usw., während sie verschieden sind von der der aliphatischen Kohlenwasserstoffe Hexan, Oktan usw. Das gleiche gilt von Anilin, dessen Trübungspunkt bekanntlich als Maß für den Aromaten-

Tabelle V.

Chemische Verbindung	Molgewicht	ω	Temperatur	$1/\tau$ 10^{10} sec^{-1}
Azenaphthen	154	31,36	128,6	34,7
Azeton	58	23,35	16,8	49,0
Äthylazetat	88	22,2	25,1	38,6
Äthyläther	76	16,49	20,0	34,1
Äthylalkohol	46	22,03	20,0	53,1
Methanol	32	23,02	20,0	65,3
Glyzerin	92	64,7	18,0	64,5
n-Butanol	74	24,42	17,4	44,5
i-Butanol	74	22,78	16,2	42,8
Traubenzucker	180	56,4	—	44,3
Benzol	78	27,7	25,1	45,9
Furfurol	96	37,0	58,3	47,8
Hexan	86	18,54	8,2	35,7
o-Kresol	108	36,21	41,4	44,6
m-Kresol	108	37,78	9,0	45,6
p-Kresol	108	34,5	25,6	43,6
Mesithylen	120	27,92	7,4	37,2
Naphthalin	128	27,98	127	36,0
Nitrobenzol	123	42,75	13,6	45,4
Pyridin	79	36,69	17,5	53,5
Anilin	93	44,1	17,5	53,4
SO_2	64	33,29	−25	55,8
n-Oktan	114	21,31	15,5	33,3
n-Propanol	60	23,82	16,4	48,5
i-Propanol	60	21,35	16,3	46,0
Tetrachlorkohlenstoff	153,8	25,7	20,0	31,6
Thiophen	84	27,4	47,3	44
Toluol	92	27,39	21,2	42,0
m-Xylol	106	28,1	18,4	39,6
p-Xylol	106	29,1	25,7	40,4
Äthylbenzoat	150	34,6	25,0	37,3
Azetonitril	41	29,18	13,8	36,8
Wasser	18	72	20	154
Brom	97,92	44,1	13,0	57,5
Schwefel	32	58,3	141	105,1
Quecksilber	200,6	435,6	15,0	113,2
Gold	197,2	612	1070	136,3
Eisen	55,84	949,7	—	319

[9]) H. Umstätter, Kolloid-Z. 84, 173 (1938).

gehalt technischer Kohlenwasserstoffgemische angesehen wird. Darum löst auch das niedrig molekulare Propan den hochmolekularen Asphalt nicht, oder es fällt Normalbenzin den Hartasphalt. Weiter ist ersichtlich, daß die Metalle Quecksilber und Gold, die sich miteinander amalgieren, ähnliche Relaxationszeiten aufweisen, während diese bei Quecksilber und Eisen sehr verschieden sind, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß diese nicht ineinander löslich sind. Man erkennt die Bedeutung dieser nunmehr auch rechenbaren Beziehungen für die Technik, insbesondere die selektive Solventextraktion von Schmierölen. Da wir die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung kennen, kann auch die Relaxationszeit mikromolekularer Substanzen als Funktion der Temperatur angegeben werden. Zu beachten ist auch hier, daß diese nur für dünnflüssige Substanzen gilt, bei denen wir uns noch im geradlinigen Teile der Temperaturkurve des Binnendruckes befinden. Eine Ausnahme bildet, wie so oft, auch hier wieder das stark assoziierte Wasser. Was die Zahlen jedoch deutlich zeigen, ist, daß die Löslichkeit nicht nur eine Frage der Kohäsionskräfte ist, sondern auch von der Masse des Moleküles abhängt. So erklärt sich die sogenannte „Leicht-Schwer-Selektivität" der selektiven Lösemittel, ferner die geringere Wasserlöslichkeit von Stärke gegenüber Zucker usw.

Da die mittlere molare freie Oberflächenenergie sich ebenso aus Atomäquivalenten zusammensetzen läßt [Bennett und Mitchell[10])] wie die Molarkohäsion, so kann bei reinen mikromolaren Stoffen die Relaxationsdauer aus der Konstitutionsformel ebenso berechnet werden wie die Scherelastizität. Da aber nach Maxwell $E \cdot \tau = \eta$ ist, so kann prinzipiell auch die Viskosität mikromolarer Substanzen aus der chemischen Konstitutionsformel geschätzt werden. Geschätzt nur darum, weil zur Zeit die Dichte, die in diese Berechnungen eingeht, noch nicht vorausgesagt werden kann. Es ist jedoch schon ersichtlich, daß bei weiterem Ausbau der Maxwellschen Spannungstheorie die mechanischen Eigenschaften ebenso vorausberechnet werden können wie beispielsweise Molekularrefraktion und Polarisation nach der Maxwellschen elektromagnetischen Theorie des Lichtes oder der elektrischen Wellen.

[10]) Bennett und Mitchell, loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Durch Substitution des Zeitparameters in der Maxwellschen Spannungsgleichung durch die entsprechende Größe aus dem Newtonschen Abkühlungsgesetz gelangt man zur reinen Viskositätstemperaturfunktion bei konstantem Volumen. Als Randbedingung der Integration ergeben sich die Temperaturgrenzen des flüssigen Aggregatzustandes; die obere und untere kritische Temperatur. Letztere ist vom Erstarrungspunkt verschieden und entspricht jener Temperatur, bei der die Flüssigkeit auch unter stärkstem Sog (negativem Druck) nicht mehr zu fließen vermag, sondern zerreißt, und der Übergang aus dem starren in den flüssigen Zustand ohne Wärmetönung verläuft.

2. Es wird gezeigt, daß sich aus der Oberflächenspannung und der Scherelastizität lineare Dimensionen mikromolekularer Teilchen bis auf ca. $^3/_4$ Å und genauer berechnen lassen.

3. wird gezeigt, daß sich auch die Relaxationsdauer aus der Oberflächenspannung und dem absoluten Molekulargewicht (bezogen auf das Wasserstoffatom $= 1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g) berechnen lassen. Es zeigt sich, daß Verbindungen mit annähernd gleicher Relaxationsdauer sich in der Regel auch gut ineinander lösen.

4. Weiter wird gezeigt, daß sich die Molarkohäsionen bei der halben absoluten kritischen Temperatur aus Atomäquivalenten additiv zusammensetzen lassen. Ein ausgesprochener Einfluß der Ringe macht sich bemerkbar.

5. Eine elementaranalytisch optische Untersuchung ermöglicht die Aufstellung einer mittleren Strukturformel technischer Kohlenwasserstoffgemische.

* * *

Ich möchte die Gelegenheit wahrnehmen, um auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für das fördernde Interesse und die gastfreundliche Aufnahme meinen herzlichen Dank auszusprechen. Dem Auslandsamt der Dozentenschaft danke ich für die Einladung zu dieser Studienreise und dem VDA. sowie der Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Beihilfe.

Aus dem Pharmakologischen Institut der Königlichen Universität Modena (Italien).

Die Strukturviskosität der Mucine und ein neuer Apparat zu ihrer Messung.

*Von Petronio Zamboni (Modena, Italien).**)

(Eingegangen am 28. Oktober 1942)

Ein vielfach verwendetes Viskosimeter, das die Messung der Viskosität bei bestimmten Drukken ermöglicht, ist jenes von Tsuda[1]). Mit Hilfe dieses Viskosimeters wurde beobachtet, daß bei Verwendung sehr kleiner Drucke (unter 1 cm Wasser) Kolloide mit langgestreckten Teilchen eine Anomalie der Ausflußzeit zeigen. Diese nimmt nicht mit Abnahme des Druckes entsprechend der Druckverminderung zu, wie zu erwarten wäre, sondern man erhält immer höhere Werte, in dem Maße, als kleinere Drucke verwendet werden. Das Viskosimeter von Tsuda ist sehr einfach konstruiert. Eine 20—30 cm lange horizontalgestellte Kapillare ist an ihren Enden in Verbindung mit zwei graduierten Pipetten zu 2 cm^3, die in derselben Horizontalebene liegen und von denen eine in Verbindung mit einem Rohr ist, in welchem der gewünschte Druck durch Verschiebung eines Mariotteschen Rohres erzeugt wird. Der Druck wird an einem Wassermanometer, das in das System eingebaut ist, abgelesen.

Der Apparat von Tsuda zeigt aber zwei Nachteile, die erstens gegeben sind durch die Schwierigkeit einer exakten Ablesung des Niveauunterschiedes am Wassermanometer, und zweitens durch die Schwierigkeit, die Kapillare und die Pipetten genau horizontal zu stellen. Diese Unzulänglichkeiten äußern sich insbesondere, wenn geringe Drucke zwischen 0,5 und 10 mm Wasser verwendet werden, also Drucke, die gerade in diesem Fall von besonderem Interesse sind, wenn man die erwähnte Anomalie der Viskosität beobachten will. Wenn man mit diesen kleinsten Drucken arbeitet, genügt es, daß zwischen den Enden der ausströmenden Flüssigkeit ein Niveauunterschied von Bruchteilen von Millimetern existiert, um deutliche Störungen der Resultate zu bewirken[2]).

Ich habe mich eines von mir konstruierten Viskosimeters bedient, bei welchem die Pipetten und die Kapillare in einer Vertikalebene angeordnet sind. Die Druckänderungen werden direkt durch den Niveauunterschied, den die Untersuchungsflüssigkeit in den beiden Pipetten, welche durch die Kapillare verbunden sind, angezeigt. Dieser Niveauunterschied kann überdies sehr exakt mittels der Verschiebung eines sehr empfindlichen Zeigers bestimmt werden, mit dessen Hilfe Druckänderungen auf Bruchteile von Millimetern gemessen werden können. Auf diese Weise wird eine größere Empfindlichkeit und Genauigkeit erreicht als mit dem bisherigen Apparat von Tsuda.

Beschreibung des Apparates.

Es sei nun der Bau und die Funktion des von mir verwendeten Viskosimeters genauer angegeben. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, sind 2 Glasröhren von gleichem Kaliber, welche eine Teilung in $^1/_{100}$ cm^3 besitzen und deren Durchmesser maximal 3 mm beträgt, mit einer Kapillare derart verbunden, daß das untere Ende der einen Röhre mit dem oberen der anderen in Verbindung steht. Dadurch erhält der Apparat die Form eines umgestürzten großen Z. Die

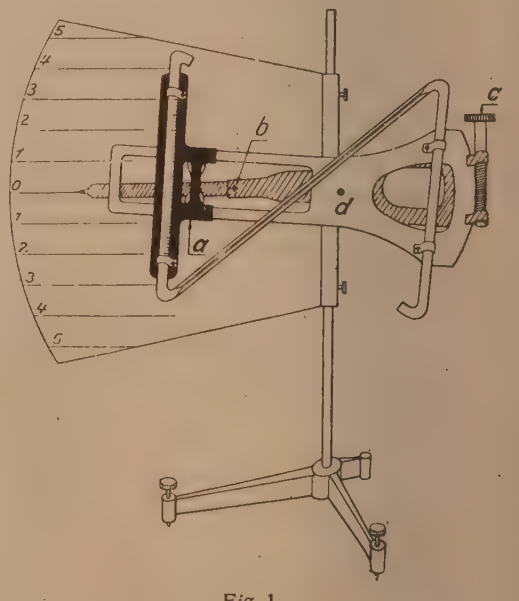


Fig. 1

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

[1]) S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1928).

[2]) Anmerkung der Schriftleitung. Über inzwischen erfolgte Verbesserungen der Tsuda-Apparatur vgl. Wo. Ostwald und H. Roedner, Kolloid-Z. **82**, 185 (1938); W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942), 64.

beiden Pipetten, welche die seitlichen Röhren darstellen, sind genau parallel. Wenn wir eine Flüssigkeit in unser Viskosimeter einbringen, so daß die Kapillare zur Gänze und die Seitenröhren zum Teil mit ihr erfüllt sind, und wenn wir das Viskosimeter in eine vertikale Stellung bringen, so wird sich die Flüssigkeit in einer der seitlichen Röhren, je nachdem ihr Niveau höher oder tiefer als in der Parallelröhre steht, sich heben und senken. Die Bewegung wird mit derselben Intensität erfolgen, solange der Niveauunterschied zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit in beiden Röhren, der ja die Bewegung bestimmt, konstant bleibt. Wenn hingegen die Menisken der beiden Flüssigkeiten in der gleichen Ebene stehen, wird keine Bewegung erfolgen. Wenn man aber das Viskosimeter in der Vertikalebene dreht, so daß die Höhe der beiden Seitenröhren und das Niveau der Flüssigkeitsmenisken verschoben wird, so wird die Flüssigkeit sich mit einer Geschwindigkeit zu bewegen beginnen, die proportional der hervorgerufenen Verschiebung ist.

Das Problem der Messung der Ausflußgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken reduziert sich daher auf die fallweise Bestimmung seines Nullpunktes (das ist der Stellung in der Vertikalebene, in der keine Flüssigkeitsbewegung stattfindet). Und ferner auf die Drehung des Viskosimeters in der Vertikalebene, um einen gewünschten Niveauunterschied der Menisken herzustellen. Dieser Niveauunterschied gibt uns den Druck an, unter dem die Flüssigkeitsströmung erfolgt, deren Geschwindigkeit man leicht durch ihre Verschiebung über eine bestimmte Strecke in der Seitenröhre feststellen kann.

Das Viskosimeter ist auf einer Unterlage montiert, welche um einen Drehpunkt d gedreht werden kann, und welche mit einem Zeiger versehen ist, der die Bewegung auf einer in Millimeter geteilten Gradeinteilung anzeigt. Die Anzahl der Millimeter, um welche sich die Spitze des Zeigers erhebt, gibt uns die Verschiebung des Flüssigkeitsniveaus in den Seitenröhren des Viskosimeters an, wenn die Entfernung dieser Seitenröhren gleich ist jener zwischen der Spitze des Zeigers und seinem Drehpunkt. Denn zwei gleichweit entfernte Punktpaare auf zwei parallelen Geraden erleiden eine identische Verschiebung in der Höhe, wenn man sie in der Vertikalebene, in der die beiden Geraden liegen, um einen Punkt dreht. Wenn also die Zeigerspitze ein bis zwei bis drei Zentimeter nach aufwärts verschoben wird, wird sich die Flüssigkeit in den Zweigen des Viskosimeters durch Drucke senken, welche sich untereinander wie 1:2:3 verhalten[3]).

Da bei einem Wechsel der in das Viskosimeter eingebrachten Flüssigkeit, sowie durch kleine Lageverschiebungen bei seiner Befestigung auf der Unterlage, der Nullpunkt des Viskosimeters gewöhnlich nicht mit dem Nullpunkt der Millimeterskala übereinstimmt, kann der Metallschaft a, auf dem der Zeiger befestigt ist, mittels der Schraube ohne Ende c auf der Unterlage bewegt werden. Man kann auf diese Weise erreichen, daß der Zeiger bei der Nullstellung des Viskosimeters auch auf den Nullpunkt der Skala eingestellt ist. Dann kann man das Ganze (Unterlage, Zeiger, Viskosimeter) auf- oder abwärtsdrehen und die vom Zeiger angegebenen Millimeter über oder unter Null zeigen den Druck an, der die Flüssigkeit in dem einen oder anderen Sinn durch das Viskosimeter fließen läßt[4]).

Einer der charakteristischsten Vorteile dieses Viskosimeters ist die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung in der Kapillare unter dem Einfluß eines gleichen Druckes in dem einen oder anderen Sinn messen zu können, indem man hintereinander zwei Messungen durch entsprechende Verschiebungen ausführt. Diese Möglichkeit, die gleiche Ausflußgeschwindigkeit bei einer Flüssigkeitsströmung in dem einen oder anderen Sinn zu messen, gestattet auch mit Leichtigkeit, den Nullpunkt des Viskosimeters zu ermitteln. Wenn man, um diesen Nullpunkt zu ermitteln, auf den Stillstand der Flüssigkeit in den Seitenröhren warten müßte, würde bei hochviskosen Flüssigkeiten diese Bestimmung außerordentlich lange Zeit erfordern. Derselbe Zweck wird aber rationeller dadurch erreicht, daß man den Nullpunkt zunächst aproximativ feststellt

[3]) Der beschriebene Apparat eignet sich auch zur Untersuchung mit kürzeren oder längeren Kapillaren und mit mehr oder weniger voneinander entfernten Seitenröhren. Um das Viskosimeter für verschiedene Längen gebrauchen zu können, ist die Unterlage, auf der die eine der seitlichen Röhren (a) befestigt ist, beweglich auf der Hauptunterlage angebracht und in der gewünschten Stellung mittels einer Feder festgehalten. Damit nun bei einer Änderung der Ausmaße des Viskosimeters die Entfernung der Zeigerspitze von seinem Drehpunkt gleich der Entfernung der beiden Seitenröhren bleibt, kann man den Zeiger verlängern oder verkürzen und ihn mit Hilfe einer Stellschraube (b) fixieren.

[4]) Dieser Druck wird proportional dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit, welche sich in dem Viskosimeter befindet, sein. Im Fall von Wasser und wässerigen Lösungen, wie z. B. bei unseren Mucinen, die ja eine Dichte haben, die praktisch gleich jener des Wassers ist, kann man den Druck, der durch die Verschiebung des Zeigers angegeben ist, direkt in Zentimeter-Wasser angeben. Im gegenteiligen Falle muß man mittels einfacher Rechnung die größere oder geringere Dichte der Flüssigkeit in Rechnung ziehen.

und nun die Geschwindigkeit mißt, mit der sich die Flüssigkeit im graduierten Seitenrohr hebt oder senkt, je nachdem der Zeiger einige Zentimeter in der einen oder anderen Richtung verschoben wird. Von Fall zu Fall ändert man nach den Ergebnissen der Ablesung die Stellung der Unterlage, bis man durch eine entsprechende Verschiebung des Zeigers in dem einen oder anderen Sinne einen identischen Wert für die Flüssigkeitsbewegung erhält. Hat man den Nullpunkt festgestellt, so wird der Zeiger mittels der Schraube c auf Null gestellt.

Die Ermittlung der Viskosität geschieht durch Ablesung an einer der beiden graduierten Röhren. In unserem Apparat ist die linke Seitenröhre über einer schwarz lackierten Platte angebracht, damit die Ablesung leichter erfolgen kann. Man mißt dabei die Zeitdauer der Bewegung des Meniskus über 5—10 Teilstriche des graduierten Rohres, wobei man die Ablesung erst beginnt, nachdem die Flüssigkeit sich schon einige Zeit bewegt hat. Um die Untersuchung bei einer bestimmten Temperatur vorzunehmen, kann der ganze Apparat in ein Wasserbad von konstanter Temperatur eingebracht werden; damit kein Wasser in das Viskosimeter eindringt, werden die beiden Seitenröhren untereinander durch einen Gummischlauch verbunden.

Versuche über Mucine.

Unter den viskösen Substanzen, die vom biologischen Standpunkt ein besonderes Interesse bieten, sind zweifelsohne die Mucine von besonderer Bedeutung; pflanzliche und tierische Mucine, Mucine des Epithels (Sekrete der diffus verteilten Schleimdrüsen), mesenchymatische Mucine (Mucine der Gelenkschmiere, des Glaskörpers, des Nabelstranges). Die Mucine haben in Hinsicht auf ihre Viskosität in neuerer Zeit darum auch ein besonderes Interesse, da man gefunden hat[5]), daß jene Faktoren, welche besonders rasch bei subkutaner Injektion in das Gewebe eindringen (Schlangengifte, Testikelextrakte usw.) als mucinlösende Agentien wirken und sehr rasch die Mucine der Gewebe spalten, mit denen sie in Berührung kommen. Wenn wir derzeit auch eine gewisse Kenntnis über die chemische Beschaffenheit der Mucine besitzen[6]), so ist noch sehr wenig über den physikalischen Zustand der in Lösung befindlichen Mucinmoleküle bekannt, sowie über die Form dieser Moleküle, ihre Verteilung und ihre wechselseitigen Beziehungen.

[5]) Blix, Acta Phys. Scand. **1**, 29 (1940).
[6]) Chain und Doutrie, Nature **144**, 977 (1939).

Ich hatte beobachtet[7]), daß wenn Lösungen von Mucinen durch Kapillaren gleichen Kalibers aber verschiedener Länge fließen, die Ausflußzeit mit Zunahme der kapillaren Länge viel größer war, als der Längenzunahme entsprechen würde. Ein analoges Verhalten zeigen im allgemeinen kolloide Lösungen, von denen man annimmt, daß ihre Teilchen keine rundliche, sondern eine langgestreckte Form besitzen, die ihnen obendrein die Möglichkeit gibt, sich etwa wie die Maschen eines Netzes zu verketten[8]). Für solche kolloide Lösungen, die eine Anomalie in der Ausflußzeit bei Durchgang durch Kapillaren verschiedener Länge zeigen, wie sie von mir gefunden wurden, sollte noch eine andere Viskositätsanomalie auftreten, die von der Ostwaldschen Schule entdeckt bzw. eingehend untersucht wurde, und welche in der Tatsache besteht, daß derartige Lösungen bei abnehmenden kleinen Drucken eine Ausflußzeit aufweisen, die bedeutend größer ist, als nach der Druckabnahme zu erwarten wäre[9]).

Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob die Mucinlösungen, welche nach meinen Erfahrungen in besonders ausgesprochenem Grade die für Kolloide mit langen Teilchen charakteristische Anomalie bei Änderung der Kapillarlänge aufweisen, auch die von Ostwald aufgedeckte Anomalie zeigen würden, wenn ihr Fließen unter kleinen Drucken erfolgt. Mit dem oben beschriebenen Viskosimeter versuchte ich die Abhängigkeit der Ausflußzeit von wechselnden Drucken an Mucinlösungen, in reinem Wasser sowie im Wasser, das Salze gelöst enthielt, festzustellen.

Ich fand, daß das beschriebene Phänomen der unverhältnismäßigen Erhöhung der Ausflußzeit bei Verminderung des Druckes bei den wässerigen Lösungen der Mucine in auffallender Weise auftritt. Während bei anderen Kolloiden, bei denen langgestreckte Teilchen anzunehmen sind (Fibrinogen, Gelatine usw.) das Phänomen erst bei Drucken unter 2—3 cm Wasser in Erscheinung tritt, zeigen die Mucine diese Unterschiede schon bei Drucken von 10 cm Wasser abwärts. Ich beobachtete weiter, daß, wenn man den Mucinlösungen Salze in genügender Menge zusetzt, die Erscheinung die Tendenz hat, geringer zu werden bzw. zu verschwinden. Die

[7]) Zamboni, Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. **17**, 317 (1942).
[8]) Favilli, Fenomeni di diffusione nei tessuti. Iter (Torino 1941).
[9]) Siehe u. a. auch H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 267 (1932); **68**, 1682 (1935), ferner: Wöhlisch und Kiesgen, Biochem. Z. **285**, 260 (1936).

beigegebenen Kurven und ihre Erörterung möge die Resultate meiner Versuche erläutern. In den graphischen Darstellungen sind auf der Abszisse die Drucke in Zentimeter-Wasser angegeben und auf der Ordinate die Ausflußzeit in Sekunden multipliziert mit dem wirkenden Druck.

Wenn eine proportionale Beziehung zwischen dem Druck, welcher die Flüssigkeit bewegt und ihrer Geschwindigkeit in unserem Viskosemeter bestehen würde, so müßten die durch unsere Zeichnung ausgedrückten Werte sich auf einer Geraden befinden, die parallel der Abszisse läuft. Die Fig. 2 bezieht sich auf einen Versuch, in welchem die Lösung von Mucin ohne irgendwelche Reinigung direkt verwendet wurde[10]). Es handelt sich um einen Extrakt von Nabelstrang in destilliertem Wasser. Zu 5 ccm des ursprünglichen und dialysierten Extraktes wurden 2 ccm Wasser zugefügt und die in Kurve A dargestellten Resultate erhalten. Die Kurve B entspricht einem weiteren Zusatz von 9 ccm Wasser, und als 2 ccm einer 20proz. NaCl-Lösung hinzugefügt wurden, erhielten wir die Kurve C. Bei beiden Lösungen der Mucine in reinem Wasser beobachtet man trotz ihrer verschiedenen Anfangsviskosität ein

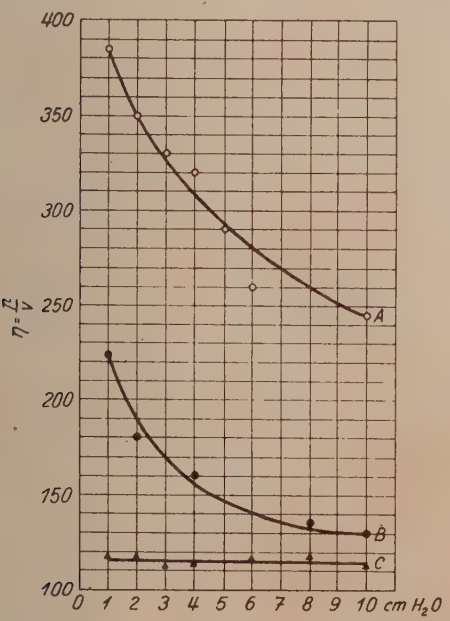


Fig. 2

[10]) Für den Versuch, der in Fig. 2 dargestellt ist, wurde ein Viskosemeter mit einer 13 cm langen Kapillare und einer Weite von 0,18 mm verwendet. Die Versuche wurden bei 15 Grad durchgeführt und der Durchfluß von 0,1 ccm Flüssigkeit beobachtet.

59

Ansteigen der Kurve bei Verminderung des Druckes, eine Erscheinung, welche schon deutlich wird, wenn der Druck unter 10 cm Wasser fällt. Das geradlinige Ansteigen der Kurve C zeigt, wie bei der gleichen Konzentration, welche der Kurve A entspricht, und bei Anwesenheit größerer Salzmengen die Ausflußzeit proportional der Abnahme des Druckes zunimmt.

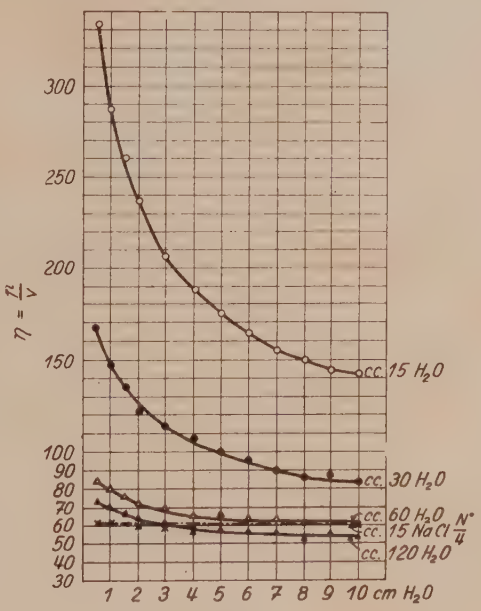


Fig. 3

In den in Fig. 3 dargestellten Versuchen wurde Nabelstrang-Mucin verwendet, das vorher gereinigt wurde. Es wurden 60 mg Mucin in 25 ccm Wasser aufgelöst und 24 Stunden gegen Wasser dialysiert. Es wurde die Lösung zentrifugiert und das Zentrifugat entfernt. Diese Stammlösung wurde entweder mit Wasser oder mit einer Kochsalzlösung verdünnt derart, daß die untersuchten Lösungen die gleiche Quantität von 6 mg Mucin in 15 bzw. 30, 60 und 120 ccm Wasser oder in 15 ccm einer n/4 NaCl enthielten. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, vermindert sich mit Abnahme der Konzentration wohl die Viskosität der Lösungen, aber die Kurve zeigt immer die charakteristische Gestalt, welche eine höhere Viskosität bei Abnahme der Drucke charakterisiert. Hingegen kann die NaCl-Lösung bei genügender Konzentration diese Anomalität der inneren Reibung der Mucinlösungen zum Verschwinden bringen.

Man beobachtet in der Tat, daß zwei Lösungen, welche nahezu die gleiche Anfangs-

viskosität besitzen, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen (die gleiche Menge Mucin gelöst in dem einen Fall in 60 ccm Wasser, im anderen in 15 ccm einer n/4 NaCl-Lösung). Im Falle der Salzlösung ist das Produkt zwischen den Werten der beobachteten Ausflußzeit und den dabei wirksamen Drucken konstant. Im Fall der wässerigen Lösung erhöht sich dieses Produkt mit Abnahme des Druckes.

Man beobachte den Gang der letzten Kurve in unserer Zeichnung. Sie betrifft eine Lösung von 6 mg Mucin gelöst in 120 ccm Wasser. Bei einem Druck von 10 ccm Wasser ist die Ausflußzeit niedriger als die einer Lösung, welche dieselbe Mucinmenge in 15 ccm einer n/4 NaCl-Lösung enthält (siehe vorletzte Kurve). Aber schon bei einem Druck von 3 ccm Wasser beobachtet man eine Umkehrung des Verhaltens, indem die wässerige Lösung eine höhere Viskosität wie die Salzlösung zeigt. Mit Abnahme der verwendeten Drucke werden die Unterschiede noch auffälliger.

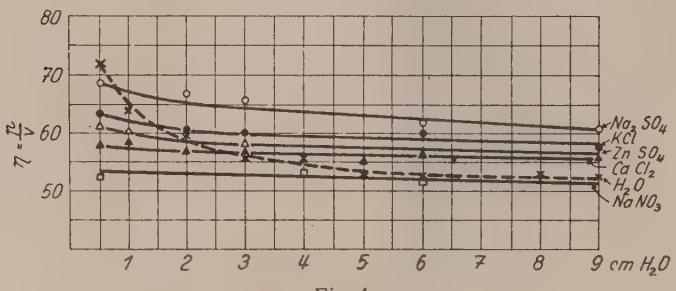


Fig. 4

In Fig. 4 wird das Ergebnis eines Versuches wiedergegeben, in welchem die Wirkung verschiedener Salze auf die Ausflußzeit der Schleimlösungen bei verschiedenen Drucken untersucht wurde.

Es wurde eine 1proz. Lösung von Mucin in Wasser hergestellt, welche wie oben beschrieben, dialysiert und zentrifugiert worden war. Sie wurde nun zu gleichen Teilen mit verschiedenen Salzlösungen verdünnt. Es wurden Konzentrationen der Salze gelöst, die etwas niedriger waren wie jene, die in den vorhergehenden Versuchen mit Kochsalz sich als geeignet erwiesen, die Anomalie der Viskosität völlig zu beseitigen. Es wurde die ursprüngliche Lösung mit gleichen Teilen einer n/3 Lösung von Na_2SO_4, KCl, $CaCl_2$ und $NaNO_3$ verdünnt. Wir wollten auch die Wirkung eines Schwermetallsalzes beobachten und verwendeten dazu Zinksulfat, welches sich als besonders wirksam in der Herabminderung der Viskosität der Mucine erwies und in n/10 Lösungen angewendet wurde. Die verschiedenen verwendeten Lösungen enthielten 0,5 g Mucin bzw. $^1/_6$ und $^1/_{20}$ Grammäquivalente der erwähnten Salze, sowie des Zinksulfats im Liter. Es wurde eine Mucinlösung hergestellt, deren Anfangsviskosität gleich dem Minimum war, welches eine Mucinlösung plus Salz zeigte. Für eine wässerige Mucinlösung 1:10000 war die Ausflußzeit bei einem Druck von 9 cm Wasser gleich einer Lösung 1:2000 in einer n/6 $NaNO_3$-Lösung.

Aus der Fig. 4 geht hervor, daß die verschiedenen Salze sich in der Verringerung der Viskosität unterscheiden, aber alle bewirken eine Verminderung der relativen Zunahme der Ausflußzeit bei abnehmenden Drucken. Die punktierte Linie, welche das Verhalten der einfachen wässerigen Mucinlösung zeigt, unterscheidet sich in klarer Weise von den anderen Kurven.

Bemerkungen und Schlußfolgerungen.

Das Mucin zeigt in auffallendster Weise eine unverhältnismäßig hohe Ausflußzeit bei Verringerung des Drucks, eine Eigentümlichkeit, die für Kolloide mit langgestreckten Teilchen charakteristisch ist. Auch bei andern biologisch interessanten Kolloiden wie z. B. bei Lösungen von Gelatine und Fibrinogen ist eine analoge Viskositätsanomalie beobachtet worden, wenngleich die Erscheinung erst bei viel niedrigeren Drucken als bei den Mucinlösungen zu beobachten ist.

Wenn also die Annahme zu Recht besteht, daß die Erscheinung an eine besondere Struktur der Teilchen geknüpft ist, so muß man für die Mucine annehmen, daß sie aus sehr langen Teilchen bestehen, die die Neigung haben, sich untereinander netzartig zu verbinden. Das würde auch die außerordentlich hohe Viskosität dieser Lösungen erklären. Wahrscheinlich ist diese hohe Viskosität und die Neigung zur Netzbildung der Teilchen darauf zurückzuführen, daß sich von Teilchen zu Teilchen Bindungen ausbilden, die durch Nebenvalenzen veranlaßt werden. Diese Bindungen müßten elastischer Art sein, so daß die Entfernung der dafür verantwortlichen chemischen Gruppen nicht konstant bleibt, sondern eine seitliche Verschiebung von einer Gruppe zur benachbarten möglich ist. Man könnte konzentrierte Mucinlösungen als ein einziges plastisches Makromolekül auffassen, das eine besondere Resistenz deformierenden Einflüssen entgegen-

setzt und auf die Weise den besonderen Charakter der Viskosität hervorruft.

Ein derartiger Widerstand gegen Deformierung wird um so mehr in Erscheinung treten, wenn das visköse Makromolekül nur langsam deformiert wird. Tatsächlich beobachteten wir beim Durchfluß durch verschieden lange Kapillaren sowie bei verschiedenen Drucken ein um so stärkeres Anwachsen der Viskosität, je langsamer die Ausflußgeschwindigkeit war. Mittels der Hypothese sekundärer Bindungen zwischen den Molekülen der Lösung läßt sich auch die Wirkung der Salze erklären, denn diese hindern solche Bindungen, und es wird dadurch nicht nur die Viskositätsanomalie der Mucinlösungen vermindert, sondern bei geeigneter Konzentration sogar vernichtet. Bei Anwesenheit von Salzen nehmen die Mucinmoleküle rundliche Formen an, wie die Teilchen jener kolloiden Lösungen, welche dem Gesetz von Hagen-Poiseuille gehorchen und welche ungehindert aneinander vorbeigehen können. Es ist interessant, daß die Mucin lösenden Fermente zur Ausübung ihrer Wirksamkeit die Anwesenheit von Salzen benötigen. Aus einer Untersuchungsreihe der Schule Favilli[11]) geht hervor, daß die Mucin lösenden Fermente eine entsprechende Wirksamkeit bei Salzkonzentrationen entfalten, die sehr nahe an jene heranreichen, welche bei meinen Versuchen die Viskositätsanomalie dieser Lösungen vermindern oder vernichten. Wahrscheinlich gestatten diese Salze, indem sie die durch Nebenvalenzen bewirkten lockeren Bindungen zwischen den Molekülen verhindern, den Mucin lösenden Fermenten, sich an die Mucinmoleküle bzw. an besondere Gruppen derselben anzulagern und nun ihre Wirkung zu entfalten.

[11]) Bergamini, Arch. Soc. Biol. 28, 4 (1942).

Zusammenfassung.

Es wird ein vom Verfasser konstruiertes Viskosimeter beschrieben, das einen Ausfluß von Flüssigkeiten durch eine Kapillare bei verschiedenen Drucken gestattet. Dieses Viskosimeter ermöglicht eine genaue Feststellung der Größe auch kleiner Drucke und eignet sich besonders, um die Änderung der Ausflußzeit bei Druckänderung an sogenannten „Faserkolloiden" (Ostwald) festzustellen. Man bemerkt bei diesen, daß, wenn der Druck unter einen gewissen Wert fällt, die Ausflußzeit stärker zunimmt, als der Druckverminderung entsprechen würde. Diese Erscheinung der sogenannten „Strukturviskosität" ist besonders bei Mucinlösungen ausgeprägt, für welche der Verfasser schon früher gezeigt hatte, daß die Ausflußzeit in einem gewöhnlichen Viskosimeter bei Verlängerung seiner Kapillare in höherem Maße zunimmt, als der Verlängerung entsprechen sollte. Man kann als allgemeine Regel aufstellen, daß die besondere Strukturviskosität der Faserkolloide sich besonders bemerkbar macht, wenn derartige Kolloide bei kleinen Ausflußgeschwindigkeiten untersucht werden. Dieses anomale Verhalten wird durch die Anwesenheit von Salzen in entsprechenden Konzentrationen vernichtet. Die Salzkonzentrationen, welche dazu nötig sind, sind von derselben Größenordnung wie jene Salzkonzentrationen, die für die Aktivierung Mucin lösender Fermente erforderlich sind.

Aus der kolloidchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Gent, Belgien (Direktor: Prof. Dr. R. Ruyssen).

Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, I.*)

Beitrag zur Kenntnis des Ionenaustausches in lyophoben kolloiden Systemen.

Von E. O. K. Verstraete (Gent, Belgien).

(Eingegangen am 18. Dezember 1942)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Erster Teil:

1. Die Herstellung des Schwefelsols.
2. Die quantitative Analyse der Polythionverbindungen in einem Schwefelsol.
3. Der Dispersionsgrad des Sols.
4. Das Entstehen und die Evolution des Schwefelsols.

Zweiter Teil:

1. Die Koagulation des Schwefelsols.
   A. Der Einfluß der Kationen.
   B. Der Einfluß der Anionen.
   C. Der Einfluß der Verdünnung.
2. Der Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die Koagulationswerte.
   A. Der Einfluß der H_2S-Konzentration.
   B. Der Einfluß auf den KoW der Salze.
3. Der Einfluß von H^+ und OH' auf die Stabilität des Sols.

*) Deutsch bearbeitet von H. Peter (Leipzig).

A. Der Einfluß von H^+.
B. Der Einfluß von OH'.
C. Der Einfluß von NaCl auf die Ladung.
4. Der physische Zustand des Schwefelkoagulats mit verschiedenen Kationen.
5. Die Löslichkeit der Polythionate.
Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Peptisation lyophober kolloider Lösungen wird hauptsächlich durch die Adsorption geringer Mengen Elektrolyt an der heteropolaren Mizellwand bedingt[1, 2, 3]). Diese Adsorption, die zu einer elektrischen Doppelschicht entgegengesetzt geladener Ionen führt, ist eine typische Austauschadsorption. Sie wird unmittelbar durch alle Änderungen der Art und Konzentration der in dem intermizellaren Anteil gelösten Ionen beeinflußt. Diese Änderungen werden eine Rückwirkung auf den Potentialsprung der Doppelschicht ausüben und dadurch die Stabilität des Sols beeinflussen.

Betrachten wir z. B. den Fall eines Arsentrisulfidsols, das mit Bariumchlorid versetzt wird. As_2S_3 wird durch H_2S peptisiert. Das Sulfidion des Peptisators wird von dem As_2S_3-Gitter adsorbiert. Da der Schwefelwasserstoff elektrolytisch dissoziiert ist, müssen wir uns das Arsensulfidsol als $[As_2S_3]nS^{=}$ vorstellen, also mit 2 m H^+-Gegenionen. Unter diesen Umständen ist das Solteilchen negativ geladen.

Wird diesem System ein fremder Elektrolyt (hier $BaCl_2$) hinzugefügt, dann wird zwischen den Wasserstoffgegenionen und den neu eingebrachten Ba^{++}-Ionen, die elektrostatisch stärker von der negativ geladenen Mizellwand angezogen werden, ein Austausch stattfinden. Schematisch dürfen wir uns den Vorgang folgendermaßen vorstellen:

$$As_2S_3 \left| \begin{matrix} S^{=}_{H^+H^+} \\ S^{=}_{H^+H^+} \\ S^{=}_{H^+H^+} \end{matrix} \right. + Ba^{++}\,{}^{Cl^-}_{Cl^-} \rightarrow As_2S_3 \left| \begin{matrix} S^{=}_{H^+H^+} \\ S^{=}Ba^{++} \\ S^{=}_{H^+H^+} \end{matrix} \right. + \begin{matrix} H^+Cl^- \\ H^+Cl^- \end{matrix}.$$

Das Wasserstoffion wird also aus der Doppelschicht verdrängt und geht in Lösung. Mit wachsender $BaCl_2$-Konzentration wird die schützende Doppelschicht allmählich weiter zerstört und eingedrückt. Parallel hiermit nimmt das ζ-Potential ab, das Sol flockt aus, sobald das Potential unter einen bestimmten kritischen Wert sinkt. Die Zerstörung des kolloiden Systems wird hier also durch einen Ionenaustausch bedingt.

Man hätte nun erwarten können, daß die Ausflockung erst dann vollständig sein sollte, wenn gerade alle Gegenionen der Doppelschicht gegen fremde, stark adsorbierte Ionen ausgetauscht worden wären. Das ist jedoch nicht der Fall; denn die Umstände sind verschieden, je nach der Art der hinzugefügten fremden Kationen. In der hier beschriebenen Arbeit haben wir analytisch den oben erwähnten Ionenaustausch verfolgt, indem ansteigende Mengen von zehn verschiedenen Kationen in ein gut definiertes Sol gebracht wurden.

Eine derartige Untersuchung wird in nicht geringem Maße erschwert durch die Tatsache, daß jedes Sol an sich schon ein System bildet, dessen Dispersionsgrad und Mizelloberfläche stetige Änderungen erfahren. Ein kolloides System strebt stets einer niedrigen Energiestufe zu, unter anderem durch Verkleinerung der aktiven Oberfläche der Teilchen; dies geschieht z. B., indem sie zusammenkleben oder indem die innere Kristallstruktur sich in diesem Sinne ändert. Diesen Prozeß, der sich — mehr oder minder deutlich verfolgbar — in jedem Sol spontan vollzieht, nennt man „Alterung"

Die Korrelation zwischen Ionenaustausch und Stabilität wurde bis jetzt hauptsächlich an Silberjodidsolen untersucht (Kruyt und Mitarbeiter). Es handelt sich hier um relativ sehr beständige Systeme, deren Alterung künstlich bis zum Erlangen von Solen mit praktisch konstanten Eigenschaften und einem gut bekannten Kristallgitter beschleunigt werden kann.

Zur Durchführung derartiger Untersuchungen haben wir das Schwefelsol gewählt, einerseits weil wir uns schon von einem anderen Gesichtspunkt aus mit elektrokinetischen Erscheinungen am Schwefel beschäftigt hatten, andererseits weil der kolloide Schwefel sich hierfür besonders eignet. Die Bereitung ist relativ einfach — zur Kontrolle der analytischen Zusammensetzung des Sols konnten wir eine passende Methode ausarbeiten —, und außerdem zeigt das Schwefelsystem einen interessanten Alterungsprozeß. Dazu war es interessant, nun auch den Ionenaustausch an

[1]) H. v. Helmholtz, Ann. Physik (Wiedemann) 7, 337 (1879), zit. H. R. Kruyt, siehe Fußnote 15.
[2]) J. Perrin, J. Chim. physique 2, 601 (1904).
[3]) G. Gouy, J. Physique 9, 157 (1910).

einem anderen System als an dem des Silberjodids zu verfolgen, damit das schon vorhandene Tatsachenmaterial mit Daten bezüglich eines ganz anderen Sols ergänzt würde.

Ein beachtenswerter Unterschied gegenüber dem AgJ-Sol liegt wohl hierin, daß das Schwefelsol gekennzeichnet wird durch einen fortwährenden Übergang vom peptisierten kolloiden Schwefel zum grob-kristallinischen Schwefel. Es ist genügend bekannt, daß der grobdisperse kristallinische Schwefel sehr schwer von Wasser benetzt wird, im Gegensatz zum kolloiden („hydrophilen") Schwefel, der sich leicht in Wasser „löst". An sich ist dieser Unterschied lange nicht so scharf, wie man überzeugend mittels der Mudd-Methode[4]) beweisen kann. Bringt man kristallisierten Schwefel in eine Mischung Wasser—Öl, dann verteilt er sich in die Ölschicht, weil er hier leichter benetzt wird. Nimmt man dagegen frisch bereiteten, nicht erst besonders gereinigten kolloiden Schwefel, dann hat dieser letztere die Neigung zur ausschließlichen Aufhäufung in der Wasserschicht. Gründlich gereinigter und teilweise gealterter Schwefel häuft sich in der Grenzfläche Öl—Wasser. Das Sediment eines älteren Schwefelsols geht aber vollständig in die Ölschicht hinein.

Den Vorgang können wir leicht deuten: frisch bereiteter Schwefel bindet viele Polythionverbindungen an seinen Mizellen. Diese Verbindungen haben eine ausgesprochene Affinität zum Wasser. Demzufolge verhält sich das ganze Mizell wie ein hydrophiles, d. h. von Wasser gut benetzbares Teilchen. Durch Alterung des Sols lösen sich allmählich mehr Peptisatormoleküle von der Mizelloberfläche. Dadurch tritt der hydrophobe Charakter des Schwefels mehr in den Vordergrund: die Mizellen häufen sich an der Grenzfläche Öl—Wasser. Bei fortschreitender Alterung wird das Sol grobdispers, rhombische Kristalle entstehen und setzen sich ab. Diese Kristalle lassen sich nur noch von Öl benetzen.

* * *

Im ersten Teil unserer Arbeit werden die Herstellung, die Reinigung, die Eigenschaften und die Konstitution des reinen Schwefelsols erörtert. Im zweiten Teil werden dann die Stabilitätsbedingungen bei Anwesenheit von Elektrolyten, von H_2S und bei H^+-Änderung untersucht. In einer nächsten Veröffentlichung folgt dann die quantitative Bestimmung des Ionenaustausches.

[4]) Mudd und Mudd, J. exper. Med. **40**, 633, 647 (1924).

Im Anschluß hieran wird noch der Einfluß, den die einzelnen fremden Ionen aufeinander ausüben, untersucht sowie der merkwürdige Ionenantagonismus, der hierbei zutage tritt.

Erster Teil.

1. Die Herstellung des kolloiden Schwefels.

Die Herstellung des kolloiden Schwefels geht im allgemeinen auf eine Kondensationsmethode zurück. In der Hauptsache sind hier zwei Verfahren üblich, die wir beide angewendet haben.

Die Raffo-Methode:

Das Verfahren beruht auf der folgenden Reaktion:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + \overset{\uparrow}{SO_2} + Na_2SO_4 + H_2O. \quad (1)$$

Einer Lösung von 83,6 g Thiosulfat in 50 g Wasser werden, unter kräftigem und fortwährendem Rühren, tropfenweise 65,5 g H_2SO_4 zugesetzt. Die Temperatur darf dabei 30° nicht überschreiten. Die Reaktion vollzieht sich anscheinend in zwei oder mehr Stufen; denn während des Zutropfens der Thiosulfatlösung konnten wir jedesmal feststellen, daß das Sol sich zweimal zu einem Gel umwandelte, um nachher wieder zu zerfließen.

Nach der Bereitung wird das Ganze auf dem Wasserbade 10 Minuten lang auf 80° erwärmt; bei dieser Temperatur entweicht der größte Teil des SO_2. Wenn die Bereitung sorgfältig vorgenommen wurde, klärt sich die Lösung vollständig und man bekommt ein goldgelbes Sol. Dieses läßt man dann noch einige Zeit im Eisschrank stehen. Da ein großer Überschuß an Elektrolyt anwesend ist, flockt der Schwefel beim Abkühlen aus. Durch Zentrifugieren wird der Niederschlag abgesondert und wieder in Wasser aufgenommen, worin er sich vollständig löst. Das Sol wird noch wiederholt mit einer gesättigten Lösung von NaCl gefällt und der Niederschlag in Wasser aufgenommen. Zum Schluß wird dann das Sol zwei Wochen lang elektrodialysiert.

Außer der Hauptreaktion (1) vollziehen sich noch zahlreiche Nebenreaktionen, aus denen die Polythionverbindungen hervorgehen; im Sol bilden diese Verbindungen dann die Peptisatoren. Nebeneinander können Tri-, Tetra-, Penta-, vielleicht sogar Hexathionverbindungen auftreten. Auch beim längeren Dialysieren bleiben immer Polythionate an den Mizellen adsorbiert, deswegen ist ein Raffo-Sol nie vollkommen aschefrei zu erhalten. Im besten Fall erreichten wir

ca. 1 Proz. Ascherest, auf trockenen Schwefel berechnet. Raffos eigenes bestes Sol soll einen Ascherest von ungefähr 32 Proz. aufgewiesen haben!

Das Schwefelsol ist negativ geladen.

Die Selmi-Methode:

Die Herstellung beruht auf der folgenden Reaktion:

$$SO_2 + 2\,H_2S \rightarrow 3\,S_{\downarrow} + 2\,H_2O. \qquad (2)$$

Bei dieser sehr einfachen Reaktion läßt man beide Gase in Wasser aufeinander einwirken. Hierbei setzt sich ein tiefgelber Schwefel ab. Dieser kann ebenso wie beim Raffo-Sol gereinigt werden. Hat man die Absicht, ein aschefreies Sol herzustellen, dann fällt man nicht erst mit NaCl, sondern das Sol wird sofort elektrodialysiert. Das Selmi-Sol ist ebenfalls sehr reich an Polythionverbindungen, die sich nur schwer und immer nur teilweise durch Dialyse entfernen lassen. Zur beabsichtigten Untersuchung mußten wir über Sole verfügen, die nur eine winzige Menge an Polythionsäure enthielten, damit auch die geringsten Verschiebungen in der H^+-Konzentration der intermizellaren Lösung leicht nachweisbar sind. Zur Beschleunigung der Reinigung haben wir dann in einzelnen Fällen das schon teilweise dialysierte Sol durch Ultrafiltration auf einem Membranfilter bis zur Erhaltung eines feuchten Schwefelrestes konzentriert und gewaschen, der nachher wieder mit Wasser aufgenommen wurde. Das derart bereitete Sol enthielt relativ wenig Polythionsäure; es war negativ geladen, aschefrei, sehr stabil und recht gut zu definieren. Als Gegenionen enthielt es nur Wasserstoffionen. Das Wasser, das im Laufe dieser Untersuchung verwendet wurde, war dreimal destilliert und hatte eine mittlere spezifische Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ mhos (18°).

Während der Elektrodialyse setzten sich schön gebildete Schwefelkristalle an der Membran ab (Fig. 1), hauptsächlich an der Anodenseite. Anscheinend verläuft der Alterungsprozeß wegen der Elektrodialyse in einem schnelleren Tempo in der Umgebung der Elektroden; diese Tatsache ist erklärlich, wenn man annimmt, daß durch die Elektrodialyse auch der Peptisator zu einem erheblichen Teil weggenommen wird. Da sich dies am stärksten in der direkten Umgebung der semipermeablen Membran vollzieht, ist auch ein schnelleres Auskristallisieren an dieser Stelle zu erwarten.

Die Raffo- und Selmi-Sole sind einander sehr ähnlich. In der Literatur werden sie als

Fig. 1. An der Dialysiermembran entstandene Schwefelkristalle (570mal).

„hydrophil" bezeichnet. Auf das Relative dieses Begriffes machten wir schon bei der Einführung aufmerksam. Zweifelsohne bringt die Anwesenheit der adsorbierten Polythionverbindungen eine gewisse Hydratation mit sich; dieser Effekt ist jedoch gering, denn auf viskosimetrischem Wege konnten wir ihn nicht erfassen. Die Bezeichnung „hydrophiler" Schwefel ist hauptsächlich darauf bedacht, die beiden genannten Schwefelsorten von einer dritten zu unterscheiden, dem kolloiden v. Weimarn-Schwefel. Zur Herstellung dieses letzteren löst man rhombischen Schwefel in Alkohol und gießt die Lösung in Wasser. Es entsteht hierbei ein milchweißes, instabiles Sol, das keinen Elektrolyt-Peptisator enthält. Das v. Weimarn-Sol hat ganz andere Eigenschaften wie die Raffo- und Selmi-Sole; man bezeichnet es, im Gegensatz zu diesen beiden, als „hydrophob".

2. Quantitative Analyse der Polythionverbindungen in einem Schwefelsol.

Voraussetzung zur Ausführung von Messungen ist die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des betreffenden Sols. Diese Aufgabe ist manchmal eine schwere. Betrachten wir z. B. das kolloide Raffo-Sol. Dieses Sol enthält, außer Schwefel,

Polythionsäure und Polythionate, die in wechselnden Verhältnissen an das Mizell gebunden sind oder im Dispersionsmittel auftreten. Wie bekannt, stellt sich in einem Sol ein Gleichgewicht ein zwischen adsorbierten und gelösten (freien) Molekülen des peptisierenden Elektrolyts. Im Falle eines Sols, an dem die Alterung sich nur langsam vollzieht, oder das nach einer schnellen künstlichen Alterung sich kaum noch ändert, kann man wohl annehmen, daß das Gleichgewicht zu einem konstanten Verhältnis führt. Das ist allerdings nicht der Fall beim Schwefelsol, das einer fortwährenden Alterung unterworfen ist; diese Alterung bringt gleichlaufend das Freiwerden der Peptisatormoleküle von der Mizelloberfläche mit sich, demzufolge sich das Verhältnis gebundener/freier Peptisator ständig ändert.

Dazu ist noch eine partielle Zerstörung der Peptisatoren in Rechnung zu ziehen. Beachtenswert ist in dieser Hinsicht, daß die Zerstörung der Polythionverbindungen bei Anwesenheit von kolloidem Schwefel ziemlich gering ist; dagegen vollzieht sie sich ziemlich schnell im Ultrafiltrat oder in einfacher wässeriger Lösung.

Die Polythionate, die bei der Herstellung eines Raffo- oder Selmi-Sols entstehen, sind Tri-, Tetra-, Penta- und evtl. Hexathionate. E. H. Riesenfeld und G. W. Feld[5]) bezweifeln das Bestehen einer Verbindung $H_2S_2O_6$. Dagegen sind H. Bassett und R. G. Durrant[6]) der Meinung, daß gerade das Polythionat, das am Schwefelmizell haftet, ein Hexathionat ist, und daß es sich beim Lostrennen in Pentathionat umwandelt. H. Freundlich und P. Scholz[7]) betrachteten schon 1922 das Pentathionat als vorwiegend anwesenden Peptisator; im Anschluß hieran beziehen sich bei den meisten Autoren die Berechnungen und Betrachtungen stets auf Pentathionverbindungen. Das Interesse dieser Diskussion liegt aber schon mehr im Bereich der qualitativen analytischen Chemie als in dem der Kolloidchemie. Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexathionverbindungen dürften als Peptisatoren keinen nennenswerten Unterschied im Rahmen der vorgenommen Arbeit hervorrufen. Die Bestimmung dieser Verbindungen nebeneinander ist übrigens an sich schwer durchzuführen[8]).

[5]) E. H. Riesenfeld und G. W. Feld, Z. anorg. allg. Chem. **119**, 225 (1921).

[6]) H. Bassett und R. G. Durrant, J. chem. Soc. London **1931**, 2919.

[7]) H. Freundlich und P. Scholz, Kolloid-Beih. **16**, 234, 267 (1922), zit. H. Freundlich, siehe Fußnote 12.

[8]) A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, in: Die Chemische Analyse, Bd. **38** (Stuttgart 1938).

Tri-, Tetra- und Pentathionate kann man als farblose Kristalle erhalten, nach wenigen Tagen bekommen sie jedoch ein milchweißes Aussehen wegen des Freiwerdens von Schwefel bei dem Zerfall der Polythionate.

In wässeriger Lösung vollzieht sich gleichfalls eine schnelle Degradation nach dem Schema:

$$\begin{gathered}[S_6O_6^{=} \rightarrow S_5O_6^{=} + S\downarrow] \\ S_5O_6^{=} \rightarrow S_4O_6^{=} + S\downarrow \\ S_4O_6^{=} \rightarrow S_3O_6^{=} + S\downarrow \\ S_3O_6^{=} + H_2O \rightarrow S_2O_3^{=} + SO_4^{=} + 2\,H^+\end{gathered}$$

Die Literatur liefert zahlreiche, sich widersprechende Behauptungen bezüglich der Stabilität und des Verhältnisses der einzelnen Verbindungen[9]). Wie wir selbst feststellen konnten, überwiegt jedoch die Pentathionverbindung; deswegen werden wir diese auch bei allen weiteren Berechnungen zugrunde legen.

Wir wollen nun die Möglichkeit untersuchen, analytisch zu bestimmen, wieviel Pentathionat bzw. Pentathionsäure an die Mizellen gebunden ist und wieviel frei in der Lösung auftritt[10]).

Vor uns haben schon H. Bassett und R. Durrant (loc. cit.) versucht, das Verhältnis gebundenes/freies Polythionat-Ion quantitativ zu bestimmen. Das freie Polythionat wird bestimmt, indem das Sol mit einem Überschuß Kaliumnitrat ausgeflockt und dann das Polythionat im Filtrat bestimmt wird. Im Niederschlag wird das Kalium als Kaliumsulfat bestimmt und hieraus die Menge gebundenes Pentathionat berechnet. Anderseits wird die gesamte Menge Pentathionat bestimmt, indem man Silbernitrat auf das Sol einwirken läßt; das Sol nimmt hierbei sofort eine schwarzbraune Farbe durch Bildung von Silbersulfid an, das dann gewogen wird. Die Reaktion ist folgende:

$$Ag_2S_5O_6 \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2\,S\downarrow + 2\,SO_3.$$

Diese Reaktion wird jedoch erschwert, da auch kolloider Schwefel zum Teil mit Silbernitrat reagiert und weil das gebildete Ag_2S sich auf den Schwefelteilchen absetzt.

Unseres Erachtens kommt man mit dieser Methode übrigens nicht zum Ziel: beim Ausflocken mit KNO_3 wird zweifellos das Gleichgewicht zwischen freien und gebundenen Peptisatoren ge-

[9]) Unter E. J. Riesenfeld und G. W. Feld zit. bei Fußnote 5; F. Foerster und A. Hornig, Z. anorg. allg. Chem. **125**, 86 (1922); A. Kurtenacker, zit. bei Fußnote 8.

[10]) Zusammenfassung der Methode bei: E. O. K. Verstraete, Kwantitatieve bepaling der geadsorbeerde en vrije polythionverbindingen in kolloidale zwavel, Meded. Kon. Vlaamsche Akad., Kl. Wetensch. **3** (Brüssel 1941), 1.

stört, und das gleiche geschieht auch, wenn der Niederschlag zur Entfernung des überschüssigen Kaliumnitrats ausgewaschen wird. Zwar ist die Summe „frei + gebunden" richtig, aber jede Komponente kann unrichtig sein. Dazu wissen wir dann auch noch nichts über das Verhältnis Säure/Salz.

Im Verfolge dieser Ausführungen haben wir sodann die folgende Methodik vorgeschlagen:

1. a) 5 cm³ Schwefelsol werden mit ca. 100 mg Kaliumnitrat gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, im elektrischen Ofen verascht, mit Schwefelsäure abgeraucht und als Kaliumsulfat gewogen. Dieser Rest wird umgerechnet in Millimol Pentathionat-Ion; 1 mol Kaliumsulfat korrespondiert mit 1 mol $S_5O_6^=$; hieraus berechnen wir den Wert a;

b) das Filtrat des gefällten Sols ist klar und farblos; es wird mit einigen cm³ Ammoniak 10 Min. gekocht, wobei sich die folgende Reaktion vollzieht:

$$2\,S_5O_6^= + 6\,OH^- \rightarrow 5\,S_2O_3^= + 3\,H_2O.$$

Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure angesäuert und das gebildete Thiosulfat wird darauf mit Jodlösung titriert. Ein Mol Thiosulfat korrespondiert mit $^2/_5$ Mol Pentathionat-Ion. Die derart berechnete Menge Pentathionat-Ion nennen wir b;

c) Die Summe $a + b$ ist die gesamte Menge Pentathionat-Ion, die, frei oder gebunden, im Sol anwesend ist.

2. In 5 cm³ Sol wird auf potentiometrischem Wege mittels einer 0,01 n NaOH-Lösung das Säure-Äquivalent bestimmt. Hieraus berechnet man nunmehr die gesamte Menge Pentathionat-Ion, die als Säure im Sol auftritt, mit der Voraussetzung, daß 2 Mol NaOH 1 Mol $H_2S_5O_6$ äquivalent sind. Derart bekommt man den Wert c, das ist die gesamte Menge Säure im Sol (frei und gebunden). Nebenbei mögen wir darauf hinweisen, daß beim Fällen mit KNO_3 die Wasserstoffverdrängung von der Mizelloberfläche so vollständig ist, daß die Titration gleich gut im Sol wie im Filtrat vollzogen werden kann. Dazu führen wir ein Beispiel an. Obzwar die Polythionsäuren zweibasisch sind, wird bei der Titration stets nur ein einziger Inflektionspunkt gefunden.

3. 5 cm³ Sol werden schließlich der Ultrafiltration unterworfen, und im Ultrafiltrat werden folgende Bestimmungen vorgenommen:

a) das Säure-Äquivalent wird bestimmt, so daß wir die wirkliche Menge „freie" Säure kennen (d);

b) durch die Umsetzung zu Thiosulfat kennen wir weiter die gesamte Menge des „freien" Polythionat-Ions (e).

Wir haben jetzt alle Elemente zur Berechnung aller wichtigen Größen in der Hand:

Gesamte Menge Polythionat-Ion im Sol .	$a + b$
Gesamte Menge Polythionsäure im Sol .	c
Gesamte Menge Na-Polythionat im Sol .	$(a + b) - c$
Gesamte Menge freie Polythionsäure . .	d
Gesamte Menge gebundene Säure . . .	$c - d$
Menge freies Polythionat-Ion	e
Menge freies Na-Polythionat	$e - d$
Menge gebundenes Na-Polythionat	$[(a + b) - c] - (e - d)$

In Tabelle I und II (Fig. 2) geben wir als Beispiel die Werte, die auf potentiometrischem Wege bei der Titration des Sols und des Solfiltrats gefunden wurden.

Tabelle I. Titration von 5 cm³ Schwefelsol.

cm³ 0,01 N · NaOH	mV	mV/Δ cm³ · NaOH	pH
0	266		3,25
		7	
1	263		3,31
		13	
2	250		3,53
		18	
2,5	241		3,69
		38	
3	222		4,02
		118	
3,5	163		5,04
		250	
3,7	113		5,98
		300	
3,8	83		6,43
		350	
3,9	48		7,14
		130	
4,0	35		7,26
		100	
4,2	15		7,60
		75	
4,4	0		7,87
		40	
4,7	—11		8,06
		40	
5,0	—21		8,23
		18	
6	—39		8,54
		11	
7	—50		8,73
		8	
8	—58		8,87

Tabelle II. Titration des Filtrats von 5 cm³ Sol.

cm³ 0,01 N · NaOH	mV	mV/Δ cm³ · NaOH	pH
0	264		3,28
		7	
1	257		4,41
		9	
2	248		3,55
		22	
2,5	237		3,76
		26	
3	224		4,00
		50	
3,5	199		4,42
		145	
3,7	170		4,98
		240	
3,8	146		5,33
		270	
3,9	119		5,80
		240	
4,0	95		6,22
		225	
4,2	50		7,00
		120	
4,4	26		7,42
		70	
4,7	5		7,79
		30	
5,0	— 5		7,95
		10	
6	—25		8,30
		10	
7	—36		8,50
		8	
8	—44		8,63

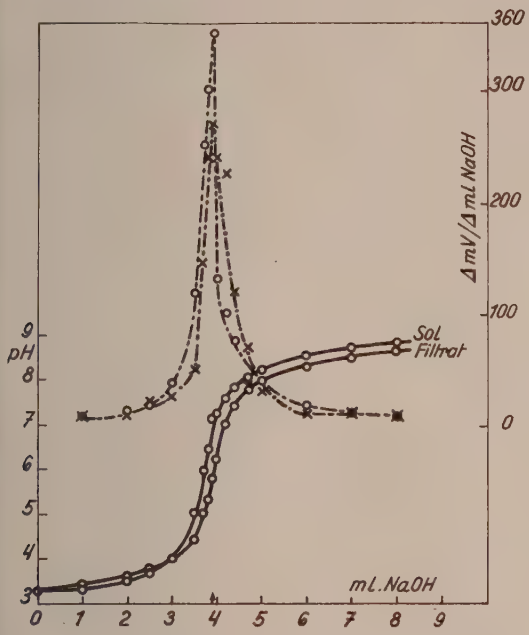


Fig. 2. Titration eines Schwefelsols und seines Filtrats (nach Fällung mit KNO_3).

Beim Vergleich der Tabellen und der Kurven zeigt sich deutlich, wie die Inflektionspunkte beim Sol und beim Filtrat (nach Fällung mit KNO_3) bei gleichen Mengen NaOH auftreten, das bedeutet, daß man die Säure ebenso gut im Sol wie im Filtrat bestimmen kann*).

In Tabelle III sei nun die Analyse eines Raffoschen Sols im Verlaufe der Alterung gezeigt. Die Zeit Null ist hier der Augenblick, wo wir das Sol aus dem Dialysator nach Beendigung der Elektrodialyse entfernen. Während der Dialyse wurde das Gleichgewicht, das sich spontan zwischen adsorbierten und freien Peptisatormolekülen einstellt, immer aufs neue durch das Hinausdialysieren der gelösten Moleküle gestört.

Wäre die Dialyse ideal verlaufen, dann dürfte im Nullmoment kein „freier" Peptisator mehr vorhanden sein. In der Praxis ist dies nicht der Fall, jedoch ist die freie Peptisator-Menge sehr gering.

In dieser Tabelle sind alle Konzentrationen in mMol/Liter angegeben. Die erhaltenen Werte sind aus vielen Gründen beachtenswert. Unzweideutig ist ersichtlich, wie durch Alterung sich allmählich mehr Peptisator von der Mizellwand trennt und in die umgebende Lösung übergeht. Dieser Vorgang vollzieht sich hauptsächlich während der ersten Tage, später verläuft der Prozeß viel langsamer. Die Konzentration des peptisierten Schwefels nimmt allmählich ab, indem Schwefelkristalle sich absetzen; ebenfalls sinken die Säure- und Salzkonzentrationen infolge deren Zerfall, und zwar beim Salz rascher als bei der Säure.

Tabelle III. Gleichgewichtskonzentrationen der freien und gebundenen Peptisatoren in einem Schwefelsol nach Raffo.

Zeit	Gr. S/L.	Totale Konz. $S_5O_6^=$	Gebund $S_5O_6^=$	Freies $S_5O_6^=$	Gebunden		Frei		Totale Salzkonz.	Totale Säurekonz.
					Salz	Säure	Salz	Säure		
0 Tage	32,0	20,24	19,62	0,62	8,72	10,90	0,06	0,56	8,78	11,46
15 Tage	26,2	17,08	14,56	2,52	5,66	8,90	0,42	2,10	6,08	11,00
30 Tage	26,2	16,88	11,88	5,00	4,12	7,76	1,76	3,24	5,88	11,00
90 Tage	22,5	15,64	9,60	6,04	2,86	6,74	2,38	3,66	5,24	10,40

Das Verhältnis zwischen total anwesender Säure zu Salz wird mit der Zeit 1,30—1,80—1,87 und 1,98; das Salz verschwindet also am raschesten aus dem Sol.

Das Verhältnis gebundene/totale Menge freies Polythionat-Ion wird mit der Zeit 32—5,78—2,37 und 1,57. Diese Evolution ist interessant und kennzeichnend für die Alterung des Sols: die Koagulation des Sols verläuft parallel mit dem ständigen Freiwerden der gebundenen Peptisatoren. Wie weiter noch erörtert wird, koaguliert das Sol nicht, weil der Peptisator sich im Dispersionsmittel löst, sondern der letztere geht nach und nach in die intermizellaren Zwischenräume als eine Folge der Umkristallisierung der festen Teilchen und des daraus folgenden Verschwindens der aktiven Adsorptionsstellen.

Das Verhältnis gebundenes/freies Polythionat wird als eine Funktion der Zeit 145—13,5—2,34 und 1,20; zwischen gebundener und freier Säure 19,5—4,24—2,38 und 1,48.

Die Analyse des dialysierten Selmi-Sols ist selbstverständlich einfacher, weil hier die Salze

*) Als Potentiometer wurde der Ultraionograph von Lautenschläger verwendet, als Zelle die Kette ges. KCl-Lösung, Kalomel und Chinhydron.

fehlen, und bloß das Verhältnis gebundene/freie Polythionsäure festzulegen ist.

Dies kann durch eine einfache Säure-Titration von Sol und Ultrafiltrat geschehen. In Tabelle IV sei eine derartige Analyse mitgeteilt.

Tabelle IV. Gleichgewichtskonzentrationen der freien und gebundenen Pentathionsäure in einem Schwefelsol nach Selmi.

Zeit	Gr. S/L.	Gebund. $H_2S_5O_6$	Freie $H_2S_5O_6$	Totale Konz. $H_2S_5O_6$
0 Tage	12,2	23,8	4,2	28,0
15 Tage	10,8	13,9	14,1	28,0
30 Tage	10,1	9,2	18,2	27,4
60 Tage	9,4	7,2	19,2	26,4

Das Verhältnis zwischen gebundener und freier Pentathionsäure wird mit der Zeit 5,7—0,98 —0,50 und 0,36. Hieraus ist wiederum deutlich zu erkennen, wie der Peptisator nach und nach desorbiert wird, anscheinend sogar in größeren Mengen als beim Raffoschen Sol (siehe Tabelle III). Unter den gegebenen Umständen ist jedoch ein quantitativer Vergleich zwischen beiden Solen nicht möglich: beim Selmi-Sol wird die Lösung nach Beendigung der Elektrodialyse (wobei noch viel Säuren vorhanden sind) auf einem Ultrafilter konzentriert und nachher wieder in Wasser aufgenommen. Erst nach der Verdünnung des Filtrationsrestes, d. h. im Augenblick, wo das Sol endgültig bereitet ist, fällt das Nullmoment der Zeitfunktion.

3. Dispersionsgrad des Schwefels.

Unmittelbar nach ihrer Bereitung sind die Schwefelsole sehr heterodispers; die schwereren Teilchen müssen dann erst durch Zentrifugieren entfernt werden. Die oberste Schicht des Zentrifugats wird abpipettiert und weiter als Sol verwendet. Auf diesem Weg erreicht man dann ein ziemlich isodosperses Sol.

Der Dispersionsgrad der Schwefelsole wurde mittels der Zählmethode bestimmt. Als Zählkammer gebrauchten wir, aus praktischen Gründen, die kleine Leitz-Kammer für Dunkelfeld-Beobachtung. Diese hat in ihrer Mitte einen eingeschliffenen Teil, der, mit einem Deckgläschen zugedeckt, ein 5 μ tiefes Kämmerchen bildet. Als Deckglas verwendeten wir ein umgekehrtes Netzokular, das uns erlaubte, ein gut bestimmtes Volumen abzugrenzen.

Bei Dunkelfeldbeleuchtung mittels einer starken Kohlebogenlampe sind die Schwefelteilchen deutlich sichtbar; sie weisen eine schwache Brownsche Bewegung auf. Durch Einführung eines Mikrometers in das Okular konnte der im Mikroskop beobachtete Raum weiter aufgeteilt werden, was die Zählung beträchtlich erleichtert. Bei der Berechnung wurde das Mittel aus fünfzig Beobachtungen genommen. So hatte ein frisches Raffo-Sol (22,3 g pro Liter) eine Gesamtzahl von $2{,}85 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro Liter, und es ergab sich also pro Teilchen ein Gewicht von $8{,}10^{-16}$ g. Wenn wir die Dichte des Schwefels gleich 2 setzten, fanden wir auf diese Weise bei der Annahme kugelförmiger Teilchen für diese einen Radius von 0,22 μ.

Diese Größenordnung wiesen alle homogenisierten Sole, gleichgültig ob Raffosche oder Selmische, auf. In einem Sol, das einen Monat alt war, traten schon Kristalle von der Größe von 5 bis 10 μ auf. Für alle quantitativen Versuche verwendeten wir selbstverständlich bloß „homogene" Sole. Es bleibt jedoch die Möglichkeit bestehen, daß bei der angewandten Methode die winzigsten Teilchen der Zählung entgehen, weshalb wir den Wert 0,2 μ als die obere Grenze deuten dürfen.

Die Schwefelteilchen liegen also im Grenzgebiet zwischen Mikronen (1 —0,5 μ) und Ultramikronen (0,1—0,01 μ).

4. Entstehen und Evolution des kolloiden Schwefels.

Am Schluß dieses ersten Teiles möchten wir noch kurz den Lebenslauf des kolloiden Schwefels betrachten.

Die hier beschriebene Herstellung von kolloidem Schwefel beruht auf einer Kondensationsmethode; außer Schwefel entsteht eine große Menge Polythionverbindungen. Man kann sich fragen, ob der kolloide Schwefel nicht gerade aus diesen Polythionverbindungen entsteht. Sind diese letzteren doch äußerst instabile Moleküle, deren Schwefelatome buchstäblich aneinander liegen. Die Neigung zur Gitterbildung muß unbedingt groß sein. Bei der schnellen Zerstörung der Verbindungen dürften dann mikrokristallinische S-Teilchen mit genügend aktiven Stellen in Suspension bleiben, um einen Teil der restierenden Polythionate zu fixieren und demzufolge peptisiert werden. Übrigens hat Perrier[11]) bewiesen, daß die kolloiden Schwefelteilchen tatsächlich auch schon die übliche Kristallstruktur des S_α zeigen. Bei fortschreitender Kristallisation verschwinden dann aber die aktiven Stellen; es lösen sich immer mehr Peptisatormoleküle, wie

[11]) Perrier, C. R. Acad. Sci. **206**, 831 (1938).

wir bei der Analyse des Sols feststellen konnten. Der ausgeschiedene Schwefel zeigt eine regelmäßige Kristallform; nehmen wir diese Kristalle aus der Lösung, dann kristallisieren sie oft noch weiter um zu Oktaedern (Fig. 3).

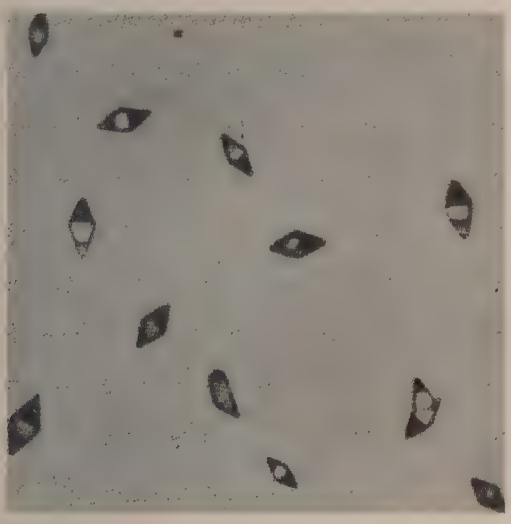


Fig. 3. Schwefeloktaeder, aus Polythionverbindungen entstanden (570mal vergr.).

Das Entstehen des Schwefels aus den Polythionaten kann man wie folgt nachprüfen: Das Ultrafiltrat eines Schwefelsols enthält natürlich viel Polythionate, die in Abwesenheit des Kolloids bald zerstört werden. Beobachtet man nun einen Tropfen des Ultrafiltrats unter dem Mikroskop, dann wird die ursprünglich klare Lösung allmählich durch Ausscheidung von kolloidem Schwefel trüb, und man erhält bisweilen auf diese Weise schöne, regelmäßige Oktaeder.

Zweiter Teil.

1. Die Koagulation des Schwefelsols.

A. Der Einfluß der Kationen.

Die Koagulationswerte (KoW) der einzelnen Salze wurden bestimmt in Mischungen von 5 cm³ Sol + a < 5 cm³ Elektrolyt + (5 — a) cm³ Wasser; die Endkonzentration des Schwefels war also stets dieselbe. Die Beurteilung geschah nach einer Stunde. Als KoW wurde die Elektrolytkonzentration notiert, bei der eine deutliche Trübung (mittels eines und desselben Testes bestimmt) auftrat.

Unter gleichen Umständen sind die KoW der Raffo- und Selmi-Sole von derselben Größenordnung.

Hier seien, als Beispiel, die Koagulationswerte der Kationen in einem aschefreien Selmi-Sol mitgeteilt (Tabelle V).

Merkmale des Sols

Konzentration	6,1 g S/Liter
Asche	0,00 Proz.
Gesamtmenge Polythionsäure	1,44 mMol/Liter
Freie Polythionsäure	0,62 mMol/Liter
Gebundene Polythionsäure	0,82 mMol/Liter
Teilchengröße	0,18 μ

Tabelle V. Koagulationswerte in einem Selmi-Sol.

Elektrolyt	KoW in Mäq./Liter
LiCl	3040
HCl	2400
NaCl	500
KCl	180
$MgCl_2$	8,4
$CaCl_2$	7,0
$SrCl_2$	5,2
$BaCl_2$	4,0
$Al(NO_3)_3$	1,0
$Th(NO_3)_4$	1,6
Hexolnitrat	0,8

Lassen wir vorläufig das H^+ außer Betrachtung, dann sehen wir, wie die ein- und zweiwertigen Kationen sich nach der lyotropen Reihe ordnen und durchaus der Schulze-Hardy-Regel folgen.

In der Tabelle V bemerken wir zwei Unregelmäßigkeiten: den anormalen Platz des H^+- und des Th^{++++}-Ions.

Das Wasserstoffion hat im allgemeinen eine stark flockende Wirkung gegenüber hydrophoben Kolloiden; beim Schwefelsol beobachten wir jedoch, wie das Sol erst durch Anwendung größerer Mengen Säure gefällt wird. Zweifellos hängt das mit der chemischen Eigenart des Peptisators zusammen. Freundlich[12]), der, wie mancher andere Autor, dieselbe Feststellung machte, erklärte sie, indem er einen vorangehenden Austausch der anwesenden Na^+-Gegenionen mit den neuen H^+-Ionen annimmt. Erst hiernach soll die Säure die ihr eigene ausflockende Wirkung ausüben. Eine selektive Adsorption ist, wie wir weiter erörtern werden, nicht zu erwarten, obzwar Odén[13]) den Vorgang in dieser Weise zu erklären versucht. Man kann Freundlichs Behauptung

[12]) H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 2 (Leipzig 1932), 386.

[13]) W. Odén, Der kolloide Schwefel, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis 4, 3 (1913) Nr. 4, zit. Pauli-Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 571.

leicht entkräften, indem man die Aufmerksamkeit auf die Selmi-Sole lenkt, bei denen keine Na-Gegenionen in Wechselwirkung mit den H^+-Ionen treten, und die dennoch das gleiche Verhalten den Säuren gegenüber zeigen. Vielleicht liegt die Erklärung darin, daß die peptisierende Polythionsäure eine starke Säure ist, die unter den gegebenen Verhältnissen vollständig dissoziiert ist. Weil beim Hinzufügen von Salzsäure von einem Gegenionenaustausch nicht die Rede sein kann, kann die Doppelschicht nur durch die Massenwirkung einer größeren Anzahl Wasserstoffionen eingedrückt werden. Man beachte, daß bei den üblichen hydrophoben Kolloiden, die gegenüber Wasserstoffionen viel empfindlicher sind, eine starke Säure nur selten die Rolle des Peptisators spielt.

Eine weitere Eigentümlichkeit liegt darin, daß der KoW des H^+ für bestimmte Sole höher liegt als der des Li^+; eine Beziehung zum Säuregrad des Sols haben wir jedoch noch nicht festlegen können. Beachtenswert zur Dokumentation und zum Beweis der Allgemeinheit dieses Phänomens ist der KoW, den Freundlich (loc. cit., S. 337) an einem Raffoschen Sol fand: LiCl 750, HCl 850 im Vergleich mit demjenigen, den W. A. Dorfman mitteilte[14]), bezüglich verschiedener Selmischer Sole: LiCl 909 und HCl 833; LiCl 628 und HCl 705; LiCl 670 und HCl 873.

Die andere Unregelmäßigkeit in der Tabelle betrifft die Stellung des Thoriums, das gemäß der Schulze-Hardy-Regel stets einen kleineren KoW aufweisen muß als das Aluminium. Wir möchten hier schon darauf aufmerksam machen, daß dies auch dann und wann bei Schwefelsolen der Fall ist, von einer charakteristischen Reihenfolge für das S-Sol kann also nicht die Rede sein. Vielmehr soll das Augenmerk darauf gelenkt werden, daß manche Fälle, in denen Al und Th praktisch denselben KoW aufweisen, bekannt sind, auch wenn beide Salzlösungen frisch hergestellt wurden. Es möge genügen, auf Dorfman (loc. cit.) hinzuweisen, der für verschiedene Selmi-Sole den folgenden KoW fand: Al und Th 0,048 und 0,062, 0,030 und 0,030, 0,030 und 0,034; wir möchten ebenfalls auf H. R. Kruyt[15]) verweisen, der als KoW in einem As_2S_3-Sol für $AlCl_3$ 0,093, $Al(NO_3)_3$ 0,095, $Al_2(SO_4)_3$ 0,096, $Ce(NO_3)_3$ 0,080 und $Th(NO_3)_4$ 0,090 fand (übrigens hat Kruyt diese Tabelle auch in seine „Inleiding tot de physische Chemie" 4. Auflage (1929), S. 129 aufgenommen, jedoch unter Weglassung des Thoriumwertes, vielleicht mit der Absicht, in dieser kurzen Anleitung die Aufmerksamkeit nicht von allgemein geltenden Regeln abzulenken). Das von uns verwendete Thoriumsalz hatte schon vorher an anderen Solen (Saponin, Gold, As_2S_3) normale Werte gezeigt, so daß an irgendeine Verunreinigung nicht zu denken ist.

Vielmehr wäre hier ein gewisser Parallelismus zu den Erörterungen von Bungenberg de Jong und Lens[16]) zu der Autokomplexkoazervation zu ziehen und zu dem, was dabei anschließend J. Gillis und J. Eeckhout[17]) am AgJ-Sol bestätigten: daß nämlich die Thoriumionen nur einen gewissen Teil ihrer positiven Ladungen dem negativen Mizell zuwenden und daß die restierenden Ladungen der Flüssigkeit zugewandt sind. Demzufolge benimmt sich das Th-Ion nicht wie ein vierwertiges Ion im Sinne der Schulze-Hardy-Regel, deswegen brauchen die KoW nicht viel von denen des Al abzuweichen. Dem gleichen Gedankengang entspricht das Verhalten des Hexol-Ions.

Wie sehr eine unfreiwillige Verunreinigung störend wirken kann, beobachteten wir an einem Raffoschen Sol (1 Proz. S), das wir mit NaCl gefällt hatten. Als KoW fanden wir:

Ca: 80, Ba: 120, Sr: 140, Mg: 240.
Also $Mg > Sr > Ba > Ca$.

Zwei Wochen später fanden wir mit demselben, jetzt schon gealterter Sol:

Ca: 6,0, Ba: 4,0, Sr: 8,0, Mg: 22,0.
Also jetzt $Mg > Sr > Ca > Ba$.

Diese Reihen waren alle sehr deutlich; jedesmal lag der Ca-Wert an einer anormalen Stelle. Weil wir dem infolge der Kriegsumstände benützten NaCl nicht viel zutrauten, wurden Salz und Sol mit dem Lundegaard-Spektrographen auf fremde Kationen im Laboratorium von Prof. Dr. J. Gillis (Gent) untersucht*). Hierbei zeigte sich, daß das NaCl nicht weniger als 0,7 Proz. Ca enthielt; dieses Metall war also zu Na in einem Verhältnis von 1:54 im Salz vorhanden. Im Sol fanden wir für 0,00125 Mol/Liter Na auch 0,00023 Mol/Liter gelöstes Ca, das entspricht einem Verhältnis von Na:Ca = 5:1. Im Sol wurde also verhältnismäßig viel mehr Ca^{++} wie Na^+ adsorbiert. Zwei Wochen darauf, im Augenblick, wo wir die zweite obenerwähnte KoW-Reihe festlegten, wurde das

[14]) W. A. Dorfman, Kolloid-Z. **46**, 186 (1928).
[15]) H. R. Kruyt, Les Colloides (Paris 1933).
[16]) Bungenberg de Jong und J. Lens, Biochem. Z. **235**, 174 (1931).
[17]) J. Gillis und J. Eeckhout, Natuurwetensch. Tijdschr. **19**, 49 (1937).
*) Fräulein M. de Ridder sind wir zu Dank verpflichtet für die gebotene Hilfe.

Sol ultrafiltriert. Das Ultrafiltrat zeigte jetzt das Verhältnis Na:Ca = 20:1 (0,0010 Mol Na und 0,00005 Mol Ca); wenn wir dieses Ergebnis vergleichen mit dem eigentlichen Sol, dann zeigt es sich, wieviel schneller Na frei wird als Ca

Die Ursache der anormalen Stellung des Ca^{++} in den KoW-Reihen lag hier also in einer vorangehenden teilweisen Besetzung der Doppelschicht mit Ca-Ionen; denn Raffo-Sole, die mit Ca-freien Salzen bereitet wurden, gaben immer normale KoW-Reihen.

B Einfluß der Anionen.

Es wurden auch Proben mit einem Raffo-Sol (1 proz.) zur Erörterung des Einflusses der Anionen bei der Fällung angestellt. Von allen Anionen wurde das Na-Salz verwendet.

Mit NaOH trat eine chemische Zerstörung der Polythionverbindungen ein. Mit CO_3'' war die Ausflockung viel geringer als mit den anderen Anionen, dagegen war das Ausflockungsvermögen von $NaClO_3$ etwas höher als dasjenige von $NaNO_3$ und NaCl. Mit $Na_2S_2O_3$ trat sehr schnell eine milchweiße Trübung ein. An sich war der Unterschied zwischen SO_4'', ClO_3', Cl_3 und NO_3' sehr gering.

Ihrem KoW nach liegen die Anionen in der Folge:

$$S_2O_3'' > SO_4'' > ClO_3' > Cl' > NO_3' > C\Theta_3''$$

C. Der Einfluß der Verdünnung.

Der Einfluß der Verdünnung wurde an einem 1proz. Selmi-Sol beobachtet. 5 cm³ des Sols wurden durch Zusatz von Elektrolyt und Wasser auf 10 bzw. 20 cm³ gebracht. In beiden Fällen war also in absolutem Sinne eine gleich große Menge Schwefel vorhanden. In Tabelle VI seien die erhaltenen KoW wiedergegeben.

Tabelle VI. Einfluß der Verdünnung auf die KoW.

Elektrolyt	KoW für ein Endvolumen 10 cm³	K'oW für ein Endvolumen 20 cm³	K'oW/KoW
LiCl	2800	4000	1,4
NaCl	800	1400	1,7
KCl	100	350	3,5
$MgCl_2$	15	23	1,5
$CaCl_2$	8	17	2,1
$SrCl_2$	6	16	2,7
$BaCl_2$	4	14	3,5
$Al(NO_3)_3$	0,9	1,4	1,6
$Th(NO_3)_4$	0,45	0,50	1,1

Die KoW nehmen mit der Verdünnung zu. In jeder Valenzreihe ist diese Zunahme erheblicher, je nachdem die Hydratation des Kations größer ist.

Kruyt und van der Spek[18]) stellten eine empirische Regel auf, nach der bei der Verdünnung die KoW der univalenten Kationen wachsen, diejenigen der bivalenten gleich bleiben und diejenigen der polyvalenten abnehmen. An einem zehnfach verdünnten Sol stellte jedoch Dorfman (loc. cit.) eine Erniedrigung des KoW der monovalenten Kationen (K^+ ungeändert), eine Zunahme bei den zweiwertigen und wiederum eine Abnahme bei den mehrwertigen fest. Im verwendeten Sol war viel NaCl enthalten.

Wir stellen hier also eine Diskrepanz zwischen unseren Werten und denjenigen der Literatur fest.

2. Der Einfluß von H_2S auf die Koagulationswerte.

Einige interessante Feststellungen führten uns dazu, den besonderen Einfluß von H_2S auf die Stabilität des Schwefelsols näher zu untersuchen.

Nach der Herstellung eines Raffoschen Sols leiteten wir durch dieses einen gereinigten H_2S-Strom. Da uns aus der Literatur bekannt war, daß die Polythionate durch H_2S zerstört werden, durften wir hoffen, ein Sol zu erhalten, aus dem die Salze leichter zu entfernen sein sollten als die stark adsorbierten Polythionverbindungen, die nur schwer hinausdialysieren. Während einiger Stunden leiteten wir H_2S durch das Sol und vertrieben daraufhin den Überschuß von Schwefelwasserstoff mittels eines gereinigten Stickstoffstroms bis zur negativen Sulfid-Reaktion auf Bleiazetatpapier. Hiernach wurde das Sol elektrodialysiert. Bei gleicher Konzentration hatte das derart erhaltene Sol ein klareres Aussehen als das übliche Schwefelsol. Die KoW lagen jetzt auch verhältnismäßig höher. Dorfman (loc. cit.) konnte seinerseits feststellen, daß ein Schwefelsol, nach Selmi aus SO_2 und H_2S, aber in Anwesenheit eines Überschusses von H_2S bereitet, peptisiert wurde von Na und Li, ungeändert blieb in Gegenwart von K und Mg, und wieder peptisiert wurde in Gegenwart von Al und Th. Übrigens war dieses Sol auch wieder durchsichtiger als seine üblichen Sole.

Weil wir bei der Herstellung unserer Selmi-Sole auch H_2S verwendeten und dieser eventuell als Verunreinigung hinterbleiben konnte, war es notwendig nachzuprüfen, ob H_2S nicht einen spezifischen Einfluß auf den Ionenaustausch ausübte.

[18]) H. R. Kruyt und van der Spek, Kolloid-Z. **25**, 1 (1919).

A. Der Einfluß der H_2S-Konzentration auf die Stabilität des Sols.

Zuerst untersuchten wir den Einfluß, den Schwefelwasserstoff auf ein Sol an sich ausübt.

Zu diesem Zweck stellten wir eine Lösung von H_2S in Wasser her, bestimmten ihre Konzentration und brachten wechselnde Mengen hiervon ins Sol. 5 cm³ Sol wurden also mit 0 bis 5 cm³ der H_2S-Lösung bzw. mit 5 bis 0 cm³ Wasser versetzt. Die Endkonzentration an Schwefel war deshalb stets die gleiche. Die Mischungen wurden in geschlossenen Ausflockungsgläschen aufbewahrt und ihre Veränderung mit der Zeit beurteilt.

Das verwendete Sol (Selmi) enthielt 0,35 g S pro Liter, die Schwefelwasserstofflösung 0,03 mMol H_2S pro Liter.

In Tabelle VII sind die Resultate eingetragen. Alle Werte sind pro Liter berechnet.

Tabelle VII. Einfluß der H_2S-Konzentration auf die Stabilität eines Schwefelsols.

H_2S-Konz.	0	7,5	15	22,5	30	37,5
	mol/Liter					
nach						
1 Stde.	klar	klar	klar	klar	klar	klar
2 Stdn.	klar	klar	klar	klar	schw. trübe	weiß
6 Stdn.	klar	klar	weiß	weiß	weiß	weiß
20 Stdn.	klar	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß
5 Tagen	klar	↓	↓	↓	↓	↓

Wie hieraus ersichtlich ist, vollzieht sich die Zerstreung von $H_2S_5O_6$ nach und nach um so schneller, je höher die H_2S-Konzentration ist.

B. Einfluß von H_2S auf den KoW der Salze.

Wir untersuchten zunächst den Einfluß des H_2S in einem Selmi-Sol (0,7 g S und 15 mMol Pentathionsäure pro Liter) auf den KoW der Salze. Die angewandte Lösung enthielt 0,06 mMol H_2S/Liter. Die Reihen wurden aufgestellt, indem jedesmal 5 cm³ Sol + 5 cm³ H_2S-Lösung + a < 5 cm³ Elektrolyt + (5 — a) cm³ Wasser in das Ausflockungsgläschen gebracht wurden. Die Endkonzentration des Schwefels war dann 0,25 g pro Liter, diejenige des H_2S 0,02 mMol pro Liter. Bei dieser Konzentration tritt im Sol innerhalb einer Stunde keine merkbare chemische Zerstörung auf.

Zum Vergleich haben wir in der Tabelle VIII die Daten zusammengestellt, die sich bei An- und in Abwesenheit von H_2S ergaben.

Das hier festgestellte eigentümliche Verhalten der Kationen in Gegenwart von H_2S hat nicht

Tabelle VIII. Einfluß von H_2S auf den KoW der Kationen.

Kation	KoW in Mäq./Ltr. ohne H_2S	KoW in Mäq./Ltr. mit H_2S	Bemerkung
Li	500	500	kein Einfluß
Na	350	350	kein Einfluß
K	80	100	Peptisation
Mg	6	5,8	schwache Sensibilisierung
Ca	5	4,0	Sensibilisierg.
Sr	3	1,0	starke Sensibilisierung
Al	0,14	0,20	Peptisation
Th	0,06	0,05	Sensibilisierg.

nur das Schwefelsol aufzuweisen. J. N. Mukherjee und N. N. Sen[19]), später S. Ghosh und N. R. Dhar[20]) kamen bei Metallsulfiden zu denselben Feststellungen. Mukherjee und Sen sättigten As_2S_3-Sole mit H_2S und beobachteten dabei eine Schutzwirkung hinsichtlich univalenten Kationen (Peptisation), eine Sensibilisierung hinsichtlich Ba, Sr, Mg und Th (Al wurde nicht untersucht). Ghosh und Dhar stellten gleichfalls eine geringe Peptisation für K nach der Behandlung mit H_2S fest und eine Sensibilisierung für Mg und Ba. Diese Ergebnisse wurden dann weiter vervollständigt durch die Ergebnisse von Boutaric und Vuillaume[21]), die unter denselben Umständen an As_2S_3 eine Peptisation hinsichtlich Al und keinen Einfluß von Mg konstatierten. Hier tritt also ein treffender Parallelismus zu unseren eigenen Ergebnissen am Schwefel zutage.

Der weitere Vergleich dieser Sulfidsole mit dem Schwefelsol ist übrigens interessant. Ist doch bei Sulfidsolen das H_2S der charakteristische Elektrolyt in der Doppelschicht. Beim kolloiden Schwefel ist gerade das umgekehrte der Fall; hier reagiert der Peptisator mit H_2S. Wir dürfen nunmehr den Schluß ziehen, daß der Einfluß von H_2S auf den KoW nicht spezifisch ist für Metallsulfidsole — wie man bis jetzt glaubte —, sondern daß wir es hier mit einem Vorgang zu tun haben, der vielleicht an allen hydrophoben Solen zu erwarten ist.

Freundlich (loc. cit., S. 180), der gleichfalls die Resultate von Mukherjee und Sen erwähnt, schreibt dazu: „Eine Erklärung für diese seltsame Erscheinung steht noch aus." Unseres Erachtens

[19]) J. N. Mukherjee und N. N. Sen, J. chem. Soc. London **115**, 461 (1919).

[20]) S. Ghosh und N. R. Dhar, Kolloid-Z. **36**, 129 (1925).

[21]) Boutaric und Vuillaume, J. Chim. physique **21**, 247 (1924).

spielt die Löslichkeit der neugebildeten Sulfide eine Rolle (als Sulfid kann man auch den Komplex Mizell-Sulfid betrachten): Li_2S, Na_2S und K_2S sind wasserlöslich; MgS, BaS und CaS werden von Wasser zersetzt, ThS_2 ist unlöslich. Es besteht zweifellos eine Parallele zwischen dem, was aus unserer Tabelle VIII hervorgeht, wenn wir annehmen, daß „lösliche Sulfide" übereinstimmen mit „kein Einfluß" oder „Peptisation" und „in Wasser zersetzliche oder unlösliche Sulfide" mit „Sensibilisierung" (Erniedrigung der Koagulationsgrenze).

Aus diesen Betrachtungen geht deutlich hervor, wie störend die Anwesenheit des H_2S bei der quantitativen Bestimmung des KoW sein kann und warum eine sorgfältige Reinigung notwendig ist.

3. Einfluß von H^+ und OH' auf die Beständigkeit des Sols.

Wie schon oben erwähnt, verhalten sich die Raffo- und Selmi-Sole eigentümlich in Gegenwart von Säuren, von denen sie, statt gefällt, peptisiert werden. Odén (loc. cit.) versuchte diesen Vorgang durch eine präferente Adsorption von Cl^- zu erklären, wenn HCl hinzugefügt wurde. Werden nun wirklich Cl^--Ionen adsorbiert, dann muß gleichzeitig die negative Ladung des Sols zunehmen. Das haben wir an einem dialysierten Raffoschen Sol durch Kataphoresemessungen prüfen wollen.

Hierzu wurde das Sol durch Zentrifugieren möglichst weitgehend homogen gemacht.

Merkmale des Sols:

Konzentration	15,6 g S/Liter
Ascherest (auf trocknem S)	1,1 Proz.
Teilchengröße	0,14 μ
freie Polythionsäure	2,30 mMol/Liter
gebundene Polythionsäure	3,90 mMol/Liter
freies Polythionat	0,86 mMol/Liter
gebundenes Polythionat	5,82 mMol/Liter

Die Kataphorese mußte in einem Burton-Rohr beobachtet werden, weil die Leitfähigkeit des Sols zur Verwendung einer Mikrozelle zu hoch war. Auf der anderen Seite war die Leitfähigkeit zur Benützung des verbesserten Burton-Rohres mit Hilfselektroden wieder zu gering. Wir haben dann ein kleineres einfaches Burton-Rohr benutzt. Mittels Indikator bestimmten wir zuerst die Diffusionsgeschwindigkeit der an den Elektroden gebildeten Elektrolyseprodukte. Hierdurch war uns die Höhe bekannt, die die Trennungsfläche innerhalb einer bestimmten Zeit erreichen durfte. Bei den eigentlichen Messungen blieben wir dann aber noch weit unter dieser Zone. Weiter wurde die Konstanz der Kataphoresegeschwindigkeit der Teilchen im Meßgebiet kontrolliert.

Als obenstehende Flüssigkeit wurde das Ultrafiltrat des Sols verwendet. Die Distanz zwischen den Platinelektroden betrug 120 mm, die angelegte Spannung 80 Volt. Die Kataphoresegeschwindigkeit wurde mittels der von Kruyt und van der Willigen[22]) vorgeschlagenen Formel:

$$v = \frac{w_1 h_1 + w_2 h_2}{tE}$$

berechnet.

Hierin sind: w_1 und w_2 die Verschiebung der emporsteigenden bzw. sinkenden Trennungsfläche; h_1 die Gesamtlänge der intermizellaren Flüssigkeitssäule; h_2 die Länge der Solsäule; E die angelegte Potentialdifferenz; t die Zeit.

Das ζ-Potential wurde berechnet mittels der Helmholtzschen Formel:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{DE} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ Volt},$$

mit η als Viskosität ($\sim 0{,}01$); D als dielektrische Konstante des Wassers (81); E als Potentialgefälle pro cm (hier 80/12).

Die Trennungsfläche ließen wir nur 5 mm emporsteigen, dabei senkte sich die andere Fläche regelmäßig nur 3 mm. Dieses bekannte Phänomen rührt von der Heterogenität des Sols her.

A. Einfluß von H^+:

In Tabelle IX sind die Daten zusammengefaßt, die bei steigender Salzsäurekonzentration erhalten werden.

Tabelle IX. Kataphoresegeschwindigkeit und elektrokinetisches Potential von S in Gegenwart von HCl.

HCl-Konz. Mäq./Ltr.	Zeit	h_1 cm	h_2 cm	v pro Volt/cm/Sek.	ζ in mV
0	94″ $^5/_{10}$	6,0	6,0	6,35 μ	—13,28
1	96″ $^5/_{10}$	5,4	6,6	6,00 μ	—12,58
5	101″ $^8/_{10}$	6,1	5,9	5,90 μ	—12,34
15	157″ $^5/_{10}$	6,1	5,9	3,74 μ	— 7,83
100	1000″	5,3	6,7	0,58 μ	(—1,21)
200	∞	5,7	6,3	0	0

Aus dieser Tabelle geht hervor, wie statt einer negativen Aufladung durch Cl^- im Gegenteil eine Entladung des Sols eintritt. Schon bei 200 Mäq. ist die Entladung vollkommen, obgleich

[22]) H. R. Kruyt und P. C. van der Willigen, Kolloid-Z. **44**, 22 (1928).

das Sol erst mit 500 Mäq. HCl innerhalb einer Stunde ausflockt.

B. Einfluß von OH'.

Da das Schwefelsol gegen Hydroxylionen sehr empfindlich ist, untersuchten wir gleichfalls deren Einfluß auf die Kataphoresegeschwindigkeit und die Ladung der Teilchen. Wir ließen bei diesen Proben die Trennungsfläche 1 cm emporsteigen (resp. 0,8 cm sinken). Man muß weiter in Rechnung stellen, daß die ersten NaOH-Mengen zur Neutralisierung der Pentathionsäure verbraucht werden.

Die Daten sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Tabelle X. Kataphoresegeschwindigkeit und elektrokinetisches Potential von S in Gegenwart von NaOH.

NaOH-Konz. Mäq./Ltr.	Zeit	h_1 cm	h_2 cm	v pro Volt/cm/Sek.	ζ in mV
0	3′22″ $^4/_{10}$	3,1	8,9	6,30 μ	— 13,25
1	3′12″ $^0/_{10}$	3,3	8,7	6,67 μ	— 13,94
2	3′47″ $^1/_{10}$	3,1	8,9	5,63 μ	— 11,77
5	4′03″ $^0/_{10}$	3,6	8,4	4,90 μ	— 10,24
7,5	4′47″ $^2/_{10}$	3,5	8,5	4,50 μ	— 9,41
10	5′19″ $^2/_{10}$	3,3	8,7	4,02 μ	— 8,40
11	6′03″ $^7/_{10}$	3,4	8,6	3,53 μ	— 7,37
13	5′59″ $^0/_{10}$	4,0	8,0	2,60 μ	— 5,43
14	6′42″ $^0/_{10}$	4,1	7,9	2,59 μ	— 5,41
15*	6′32″ $^0/_{10}$	3,5	8,5	(2,63) μ	(— 5,50)
20*	4′22″ $^8/_{10}$	4,0	8,0	(3,96) μ	(— 8,28)
30*	3′55″ $^0/_{10}$	4,0	8,0	(4,42) μ	(— 9,24)

Bei den mit (*) versehenen Konzentrationen trat eine sichtbare Zerstörung auf; ganz allgemein sind die hier erhaltenen Werte übrigens vielmehr qualitativ zu betrachten.

Es zeigt sich hier, wie das ζ-Potential nach einem geringen Anstieg mit den ersten NaOH-Mengen durch ein Minimum geht und dann wieder wächst. Bei Interpolation zeigt sich, daß das Minimum bei einer Konzentration von ca. 13,5 Mäq. NaOH auftritt. Die potentiometrische Titration des Sols ergab 12,4 Mäq. als NaOH-Menge, die zur Neutralisierung des Sols notwendig war. Außerdem fanden wir auf konduktometrischem Wege einen Neutralpunkt mit 12,5 Mäq. NaOH (der Widerstand nimmt regelmäßig während des Ersatzes von H^+ durch Na^+ zu; beim Neutralpunkt sinkt er dann wieder). Aus diesen Daten ergibt sich unzweideutig, daß das Sol die geringste Ladung beim Neutralpunkt aufweist; in alkalischer Lösung tritt die Zerstörung des Peptisators ein, und deshalb ist der Verlauf der Kataphorese nicht weiter zu verfolgen.

Zum ursprünglichen Ansteigen der ζ-Kurve — nach dem Zufügen geringer NaOH-Mengen — möchten wir noch erwähnen, daß wir dieselbe Erscheinung schon an sauren dialysierten Saponinen feststellten (nicht veröffentlicht), und daß Koets[23]) sie gleichfalls an Amylum bemerkte. Koets denkt sich hierbei den Vorgang wie folgt: an der Mizelloberfläche befinden sich dissoziierte und undissoziierte Säuremoleküle; durch Hinzufügen von NaOH nimmt die Menge der H^+-Ionen ab, demzufolge dissoziieren neue adsorbierte Säuremoleküle, und die negative Aufladung des Mizells wird größer (d. h. v und ζ wachsen); beim weiteren Hinzufügen von NaOH wird dann aber nach und nach die Schicht der Na-Gegenionen eingedrückt, dadurch sinkt das elektrokinetische Potential, was aber nicht notwendigerweise die Koagulation des Sols zur Folge haben muß. Allmählich gewinnen nun aber die OH^--Ionen an Einfluß, das Mizell lädt sich auf, v und ζ wachsen aufs neue. Diesem Verhalten entspricht also auch der Schwefel.

C. Der Einfluß von NaCl auf die Ladung.

Zur Erforschung des Unterschieds im Verhalten von H^+- und Metallionen, haben wir weiter, unter den oben geschilderten Umständen, Natriumchlorid statt Salzsäure verwendet. Wir wählten mit Absicht ein Natriumsalz, weil gerade auch Na im Raffoschen Sol bei den sonstigen Stabilitätsproben vorhanden ist. In Tabelle XI sind die erhaltenen Daten zusammengestellt.

Tabelle XI. Kataphoresegeschwindigkeit und elektrokinetisches Potential von S in Gegenwart von NaCl.

NaCl-Konz. Mäq./Ltr.	Zeit	h_1 cm	h_2 cm	v pro Volt/cm/Sek.	ζ in mV
0	1′30″ $^5/_{10}$	4,8	7,2	6,43 μ	— 13,50
1	1′35″ $^1/_{10}$	5,5	6,5	6,18 μ	— 12,98
5	1′59″ $^0/_{10}$	5,7	6,3	4,98 μ	— 10,46
10	2′25″ $^0/_{10}$	4,1	7,9	3,81 μ	— 8,00
50	ca. 20′	4,7	7,3	(0,47) μ	(— 0,99)
60	∞	4,6	7,4	0	0

Das Sol koaguliert mit 105 Mäq. NaCl/Liter. Es ergibt sich aber aus den gefundenen Daten, daß das Sol schon bevor es ausfällt entladen ist. Beachtenswert ist weiterhin, daß die Entladung mit Na^+ verhältnismäßig schneller eintritt als mit H^+. Das steht vollkommen im Einklang mit

[23]) P. Koets, Natuurwetensch. Tijdschr. **18**, 44 (1936).

der Tatsache, daß der KoW von HCl beim Schwefelsol durchaus höher liegt wie derjenige von NaCl.

Indessen möchten wir nochmals darauf hinweisen, daß nicht der Schwefel, sondern der Peptisator das anormale Verhalten des H^+ bedingt. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf eine andere Arbeit[24]), in der wir mittels der Strömungspotentiale den Einfluß von HCl und KCl auf das elektrokinetische Potential des reinen, nicht peptisierten, Schwefels untersuchten. In diesem Fall — in dem also keine Polythionverbindungen eine Rolle spielten — wurde der Schwefel bedeutend rascher durch H^+ wie durch K^+ entladen.

4. Physischer Zustand des Schwefelkoagels mit verschiedenen Kationen.

Das Koagel, das bei der Fällung eines Schwefelsols durch verschiedene Elektrolyte entsteht, entspricht keinem uniformen Aussehen. Das mikroskopische Betrachten des Niederschlags wird uns mehr darüber aussagen.

Zur mikroskopischen Beurteilung wendeten wir grundsätzlich die von A. B. Weiser und G. E. Cunningham[25]) beschriebene Methode an. Hierzu wurde wieder die schon oben erwähnte Zählkammer von Leitz benutzt. Der Vorgang ist folgender:

In die eingeschliffene Vertiefung in der Mitte bringt man einen Tropfen des Sols und deckt ihn mit einem Deckgläschen zu. Mittels eines Kapillarröhrchens fügt man seitwärts vorsichtig ein wenig Elektrolyt hinzu; er diffundiert langsam in die Lösung, wodurch eine massale Ausflockung vermieden wird. In Tabelle XII fassen wir unsere Beobachtungen zusammen.

Tabelle XII. Physischer Zustand des Schwefelkoagels (S-Sol nach Selmi).

S gefällt mit	Aussehen des Koagels	Bemerkung
HCl	schleimig	reversibel
NaOH	weiß klumpig	irrevers.; chem. Zersetzung
LiCl	gelartig	reversibel
NaCl	gelartig	reversibel
KCl	plastisch	irreversibel
$MgCl_2$	körnig	teilw. reversibel
$CaCl_2$	körnig	teilw. reversibel
$SrCl_2$	plastisch	irreversibel
$BaCl_2$	plastisch	irreversibel
$Al(NO_3)_3$	klumpig	teilw. reversibel
$Th(NO_3)_4$	klumpig	irreversibel
Hexolnitrat	körnig	irreversibel

[24]) R. Ruyssen und E. O. K. Verstraete, Naturwetensch. Tijdschr. **22**, 93 (1940).

[25]) H. B. Weiser und E. E. Cunningham, J. physic. Chem. **33**, 301 (1929); siehe auch E. E. Cunningham, Cables und Peachin, Adsorption of ions and the physical character of precipitates, Colloid Symposium Monogr. **1936**, 243; ferner H. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 160 (1937), Sediment- und Zentrifugatvolumina von Koagulaten, sowie die dort zitierten früheren Arbeiten von Wo. Ostwald u. a.

Mit Elektrolyten, die zu einem gelartigen Niederschlag führen, tritt die vorangehende Trübung langsam ein. Wird der Niederschlag zu einer plastischen Masse, dann tritt im allgemeinen schon bei den geringsten Mengen Elektrolyt ein Schleier im Sol auf. Dem körnigen Koagel geht das Auftreten äußerst winziger Flöckchen voraus. Ein klumpiges Koagel entspricht einer anscheinend voluminösen Flockung.

Plastische Massen, wie die Niederschläge mit Ba und Sr, ziehen sich wahrscheinlich durch Entwässerung nach kurzer Zeit zusammen.

Mit NaCl (Fig. 4) und LiCl bleiben die Mizellen meist individuell bestehen und zeigen keine Neigung zur Bildung größerer Flocken, das Koagel ist leicht in Wasser zu peptisieren, die kleineren Mizellgruppen gehen ohne weiteres wieder auseinander.

Mit KCl (Fig. 5) bildet sich ein irreversibles und klebriges Koagel; die Mizellen bilden dicke Flöckchen, die dicht aneinander liegen.

Diesen interessanten Unterschied zwischen Na- und K-Koagulaten beobachteten 1850 schon Sobrero und Selmi[26]).

Mit $MgCl_2$ entstehen klumpige Häufchen, die wenig Neigung zur gegenseitigen Vereinigung zeigen und nur teilweise wieder peptisierbar sind.

Mit $BaCl_2$ und $SrCl_2$ (Fig. 6) bildet sich eine irreversible klumpige Masse, die ein ganz anderes Aussehen hat wie der gleichfalls irreversible Niederschlag mit KCl.

Der Austausch der Gegenionen beeinflußt je nach der Art der Kationen die Annäherung zwischen den individuellen Mizellen. Hierbei sind zwei Faktoren in Rechnung zu bringen: 1. die Adsorbierbarkeit des Kations und 2. seine Hydratation. Je geringer die Adsorption des Kations ist, um so langsamer flocken die Teilchen aus und ballen sich zusammen; ist dazu das neueingeführte Ion genügend hydratisiert, dann bildet sich anscheinend so etwas wie ein Wassermantel um die individuellen, gefällten Mizellen, demzufolge das weitere Zusammenballen verhindert wird. Selbstverständlich wird in diesem Falle

[26]) Sobrero und Selmi, Ann. chim. phis. (3) **28**, 210 (1850); s. a. Svedberg, Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen (Dresden und Leipzig 1922), S. 240.

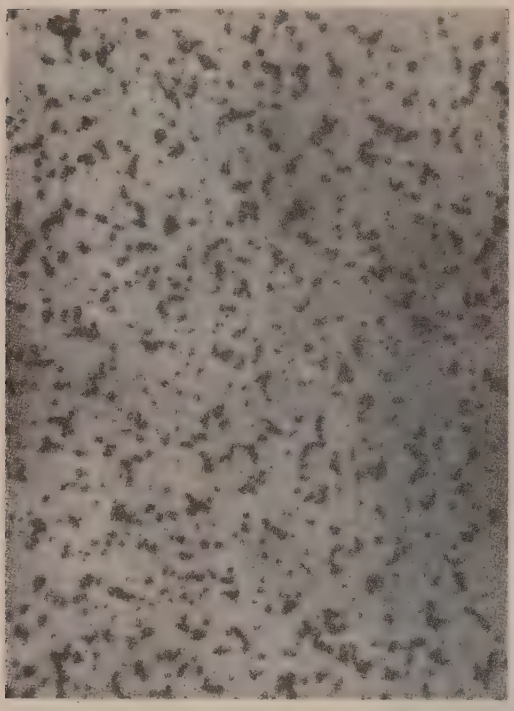


Fig. 4. Schwefel, gefällt mit NaCl (570mal vergr.).

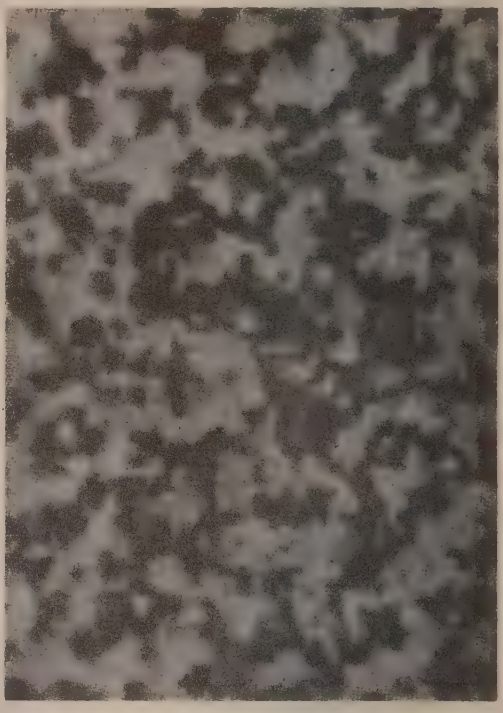


Fig. 5. Schwefel, gefällt mit KCl (570mal vergr.).

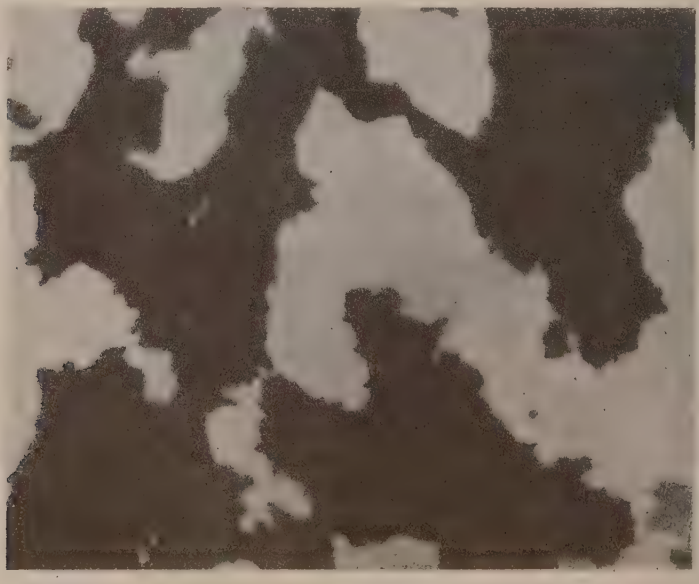


Fig. 6. Schwefel, gefällt mit $SrCl_2$ (570mal vergr.).

die Peptisation ohne Schwierigkeit wieder eintreten (Li, Na, teilweise auch Mg). Dagegen bildet das Koagel mit K^+ eine Masse, die nicht mehr auseinander zu trennen ist. Es handelt sich hierbei um ein Kation, das gleichzeitig stark adsorbiert und das nur in geringem Maße hydratisiert ist.

Das Beachten dieser Eigenschaften hat wieder einen praktischen Nutzen bei der Reinigung des Schwefelsols: das wiederholte Ausflocken und Peptisieren ist nur mittels NaCl und nicht mit KCl durchzuführen. Mit LiCl verläuft die Fällung allzu langsam, mit Salzen der zweiwertigen Kationen ist der Niederschlag nicht wieder peptisierbar.

Man dürfte erwarten, daß die Kristallbildung, die bei der Alterung des Schwefels eintritt, sich in den koagulierten Teilchen schneller vollziehen würde. Das ist jedoch nicht der Fall. In Koagulaten, die einen Monat alt waren, traten bei mikroskopischer Betrachtung keine Kristalle auf. Vielleicht hemmt eine Elektrolytschicht das Wachsen der Kristalle.

5. Die Löslichkeit der Polythionate.

Man kann sich nunmehr fragen, inwieweit die Reversibilität des Koagels und der gesamte Flockungsprozeß durch die Löslichkeit der neu gebildeten Polythionate bedingt wird.

Die Literatur gibt keine Auskunft bezüglich dieser Löslichkeit. Kurtenacker (loc. cit. S. 175) meint, alle Polythionate, die herstellbar sind, seien wasserlöslich, die Silber- und Quecksilberpolythionate sollen sofort wieder zersetzt werden.

Zur Kontrolle wurde ein Selmi-Sol ultrafiltriert. Das Ultrafiltrat enthielt die Polythionsäuren, wie sie im Sol vorkommen, und eignete sich deshalb sehr gut zu dem beabsichtigten Zweck.

Es trat weder ein Niederschlag noch eine Trübung auf mit Salzen von Na, Cs, Ca, Mg, Fe, Co, Al, Th. Bloß das Bariumchlorid und das Bleiazetat führten zu einer sehr feinen Trübung, die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Kristallen bestehend erwies; versetzten wir die Lösung erst mit Alkohol, dann trat wohl eine Trübung ein, aber die Kristallbildung blieb aus.

Weil Ba keinen anormalen Platz in den KoW-Reihen einnimmt, und weil weiter alle anderen Polythionate sich als löslich erweisen, darf man wohl annehmen, daß die Fällung hier wirklich ein physikalischer und kein rein chemischer Vorgang ist, d. h. daß sie nicht auf die Bildung unlöslicher Verbindungen mit den Peptisatoren beruht.

Zusammenfassung.

1. Als vorbereitende Arbeit zu einer quantitativen Erforschung des Ionenaustausches an Schwefelsolen wurden die Herstellung und die Stabilitätsbedingungen des kolloiden Schwefels (nach Raffo und Selmi) genau festgelegt.

2. Zur Charakterisierung des Schwefelsols wurde eine quantitative Analysenmethode sämtlicher im Sol vorhandenen Polythionverbindungen (freie und gebundene, Säure und Salze) ausgearbeitet.

3. Es erwies sich, daß auf diese Weise der Alterungsvorgang im Sol genau erforscht werden konnte.

4. Der Einfluß der Kationen und Anionen und der der Verdünnung auf die Stabilität des Sols wurde berücksichtigt.

5. Ein eigentümlicher Einfluß von H_2S auf die Stabilität wurde festgestellt. Es erwies sich hierbei, daß die KoW der einwertigen Metalle im Anwesenheit von H_2S ungeändert blieben, daß gegenüber den zwei- und vierwertigen eine Sensibilisation auftrat, dagegen gegenüber dem dreiwertigen Aluminium eine Peptisation.

6. Wasserstoffionen setzen die Ladung des Schwefels herab, obzwar der kolloide Schwefel ausnahmsweise (als hydrophobes Kolloid) sehr beständig ist gegenüber H^+. Mit OH^- tritt anfänglich ein geringes Steigen des elektrokinetischen Potentials auf, bis zur Neutralisierung. Durch Na^+ wird das ζ-Potential gleichfalls deutlich heruntergedrückt, und zwar wird das Sol entladen, lange bevor es ausfällt.

7. Schließlich wurde das durch verschiedene Kationen erzeugte Schwefelkoagel und die Löslichkeit der Polythionate untersucht.

In der nächsten Veröffentlichung werden wir die quantitative Bestimmung des Ionenaustausches und des Ionenantagonismus erörtern.

Aus dem Laboratorium für Biochemie und angewandte Chemie der Universität Saragossa (Spanien).

Eine Abänderung der Auszählmethode zur Bestimmung von Teilchenzahlen.*)

Von Eduard Mª Galvez Laguarta (Saragossa, Spanien).

(Eingegangen am 15. November 1942)

Zur Bestimmung von Teilchenzahlen pflegt man sich vorteilhaft der ultra-mikroskopischen Auszählverfahren zu bedienen[1], [2]). Hierbei sind allerdings einige Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, die von verschiedenen Autoren untersucht worden sind[3]). Dies besonders dann, wenn Brownsche Bewegung in nennenswertem Ausmaß vorhanden ist.

Beim Auszählen ist es mitunter schwierig, vor allem, wenn mit Metronom gezählt wird, psychologische Fehler zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, daß die Zählmomente immer so variiert werden, daß gerade dann gezählt wird, wenn ein Teilchen (oder mehrere) im Zählquadrat beobachtet werden

Es sind daher eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen worden, mit dem Ziel, den Zählvorgang zu erleichtern oder objektiver zu gestalten[4]).

So ist von K. Hoffmann[5]) eine Methode angegeben worden, mit Hilfe einer kurzzeitig überlasteten Quecksilberhöchstdrucklampe die Beleuchtungsintensität so zu steigern, daß photographische Aufnahmen im Ultramikroskop gemacht werden können, aus denen die Teilchenzahlen direkt ermittelt werden können. Andererseits haben Sprenger und Hirschmüller[6]) vorgeschlagen, den Strom der Beleuchtungseinrichtung regelmäßig zu unterbrechen und damit die Zählmomente besser festzulegen als mit Hilfe eines Metronomes. Derartige Einrichtungen haben aber den Nachteil, daß sie einen sehr umfangreichen experimentellen Aufwand erfordern.

Es ist aber möglich, das letztere Verfahren der optischen Festlegung der Zählmomente so zu modifizieren, daß es mit ganz einfachen Mitteln durchgeführt werden kann. Es ist nämlich auch möglich, zum Ausfällen den Lichtstrahl mit Hilfe einer Blende, die von einem Metronom oder einem Pendel betätigt wird, in regelmäßigen Abständen zu unterbrechen, eine Methode, die sich seit einiger Zeit bei Untersuchungen im hiesigen Laboratorium sehr bewährt hat, und mit der sich die schon erwähnten psychologischen Fehler weitgehend herabsetzen lassen.

Es sei noch erwähnt, daß die Zählmethode nicht das einzige ultramikroskopische Verfahren zu einer Teilchengrößenbestimmung darstellt. Hierfür ist von mir[7]) schon vor einiger Zeit eine Strömungsmethode angegeben worden, aus der wiederum die Teilchengrößen berechnet werden können, und wobei die hier erwähnten Vorsichtsmaßregeln nicht erforderlich sind.

Zusammenfassung.

Zur Vermeidung psychologischer Fehlerquellen beim Auszählen unter dem Ultramikroskop wird vorgeschlagen, die Zählzeitpunkte an Stelle mit einem Metronom durch regelmäßiges Unterbrechen der Beleuchtung mit Hilfe einer durch ein Metronom oder Pendel betätigten Blende festzulegen.

*) Übersetzt von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) Lorenz und Eitel, Z. physik. Chemie **87**, 293 und 434 (1914).

[2]) Zsigmondy, Physik. Z. **14**, 975 (1913).

[3]) Wiegner und Russel, Kolloid-Z. **52**, 1 und 189 (1930).

[4]) Leishmann, Brit. med. J. **1912**, 123.

[5]) K. Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).

[6]) Spenger und Hirschmüller, Kolloid-Z. **94**, 29 (1941).

[7]) Galvez Laguarta, Kolloid-Z. **99**, 85 (1942) und **101**, 165 (1942).

Dispersoid-chemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen, II.

Von Franz Skaupy (Berlin-Lichterfelde).

(Eingegangen am 13. Januar 1943)

Bevor auf Sinterhartmetalle eingegangen wird, die mehrere harte Karbide nebeneinander oder in Form von Mischkristallen enthalten, sollen über die im ersten Teil entwickelte Auffassung über die Natur des Bindemetalls und ihre Beziehung zur Zähigkeit ergänzende Betrachtungen angestellt werden. Die Zähigkeit ist eine Eigenschaft, die wenigstens bei Hartmetallen weder durch theoretische Beziehungen noch durch bestimmte Meßmethoden genügend definiert ist. Zäh nennen wir ein Metall, das gegenüber plötzlichen Beanspruchungen, wie Stoß, widerstandsfähig ist. Nun nimmt die Zähigkeit des WC—Co-Hartmetalles mit zunehmendem Kobaltgehalt rasch zu. Wenn die Gerüstbildung des WC unter dem Einfluß des flüssigen Kobalt beim Sintervorgang für die Natur dieses Hartmetalls wesentlich ist, bedarf diese zunehmende Zähigkeit einer näheren Erläuterung. Man wird sich vorstellen können, daß sie durch die Festigkeitseigenschaften des WC-Gerüstes, besonders seine hohe Bruchfestigkeit, gegeben ist.

Auf die Bildung eines WC-Gerüstes deuten übrigens nicht nur die im ersten Teil mitgeteilten Tatsachen, sondern auch der Umstand, daß der Sintervorgang geraume Zeit beansprucht. Man sintert gewöhnlich mehrere Stunden. Wie aus dem vor der Schaffung des Widia liegenden DRP. 443911 (1922) hervorgeht, hat H. Baumhauer wohl als erster diese Wirkung richtig begriffen, in dem er auch beim Einsaigern von flüssigem Eisen in WC-Sinterkörper eine längere Einwirkung des flüssigen Eisens als günstig erkennt. Die Erfahrungen Baumhauers standen übrigens, wie der geschichtlichen Gerechtigkeit halber betont werden muß, bei der Entwicklung des Widia zu Verfügung[1]). Das Widia-Patent DRP. 420689 weiß über die Bedeutung der Sinterzeit nichts zu berichten. Man muß annehmen, daß die Abscheidung von WC aus der flüssigen Kobaltphase und die Gerüstbildung nicht allein erst beim Abkühlen erfolgt, sondern auch während des Sinterns derart, daß das Kobalt zu gleicher Zeit feinstverteiltes WC auflöst und auf anderen WC-Körnern unter Vergröberung dieser abscheidet.

[1]) Vgl. Metallwirtschaft **20**, 537ff. (1941).

Zur Erklärung der zunehmenden Zähigkeit mit steigendem Kobaltgehalt wird man drei Bereiche annehmen können. Im ersten Bereich, der vielleicht etwa bis 3 Proz. Kobalt reichen mag, hat die geringe Kobaltmenge nicht genügt, um während des Sinterprozesses ein genügend festes, Stoßbeanspruchungen gewachsenes Gerüst auszubilden. Die Gerüstbildung blieb unvollendet und die Zähigkeit des entstehenden Hartmetalles ist für viele Zwecke nicht ausreichend. Im zweiten Bereich, der vielleicht von 3 bis 8 Proz. Kobalt reichen mag, ist die Gerüstbildung einigermaßen vollkommen und die für ein Hartmetall mit vollkommenem Gerüst mögliche Zähigkeit erreicht. Im dritten Bereich bei höheren Kobaltgehalten wird die Gerüstbildung wegen der zu großen Menge des zwischengelagerten Kobalts wieder unvollkommen, dafür übernimmt das weiche Kobalt als solches (nicht indirekt durch Wirkung beim Sintervorgang) die Steigerung der Zähigkeit. Natürlich hat das Kobalt auch bei dem niedrigen Kobaltgehalt bereits in gewissem Ausmaß eine unmittelbare zähigkeitssteigernde Wirkung, indem es die Poren des WC-Gerüstes ausfüllt und in diesem als Puffer gegen zu starke lokale Beanspruchung des Gerüstes wirkt.

Ist diese Auffassung richtig, sind also drei in ihren Gefüge- und Festigkeitseigenschaften grundsätzlich verschiedene Bereiche des Kobaltgehaltes zu unterscheiden und die Erklärung der Kobaltwirkung nicht so einfach, wie bisher angenommen. Ähnliches gilt anscheinend auch für die Gerüstbildung des eigentlichen Hartstoffes. Bisher haben wir nur ein einziges Karbid betrachtet, das Wolframmonokarbid WC, das überdies die Eigenschaft hat, in flüssigem Kobalt sich als solches zu lösen und wieder anzuscheiden. Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn mehrere Karbide vorhanden sind, oder das flüssige Bindemetall kompliziertere Vorgänge hervorruft.

Der einfachste Fall mehrerer Karbide ist gegeben, wenn die beiden Karbide des Wolframs WC und W_2C gleichzeitig vorhanden sind. Dieser Fall wird immer dann anzunehmen sein, wenn der Kohlenstoffgehalt des verwendeten Wolframkarbids zwischen den beiden Karbiden entsprechenden Werten (6,12 und 3,06 Proz.) liegt.

Nach W. P. Sykes[2]) tritt bei kobalthaltigen Hartmetallen, deren Karbide im Kohlenstoffgehalt wesentlich unter dem WC entsprechenden Wert liegen, eine starke Verminderung der Festigkeit auf, gegebenenfalls mit einer schwachen Steigerung der Härte. Aus diesem Grunde wird der Kohlenstoffgehalt entsprechend WC meist mit großer Sorgfalt eingehalten. Es fragt sich nun, wie die Festigkeitsverminderung sich erklärt bzw. wie der verminderte Kohlenstoffgehalt auf die angenommene Gerüstbildung wirkt. Vielleicht wird man folgendermaßen schließen können: Ist nur WC vorhanden, können im WC-Gerüst zwei Festigkeiten, die intrakristalline und die interkristalline, anders ausgedrückt, die Kristallitenfestigkeit und die Korngrenzenfestigkeit unterschieden werden. Ist außer WC auch noch W_2C in größerer Menge vorhanden, sind zu unterscheiden die inneren Festigkeiten der beiden Karbide und die drei Korngrenzenfestigkeiten WC—WC, W_2C—W_2C, WC—W_2C. Hat auch nur eine der neu hinzukommenden drei Festigkeiten einen ungünstigen Wert, muß sich die Festigkeit des Hartmetalles stark vermindern. Natürlich kann die verminderte Festigkeit teilweise oder ganz an der Wirkung des Bindemetalls liegen, sei es, daß es W_2C löst und nicht wieder vollkommen ausscheidet und dadurch selbst spröder wird, sei es, daß es durch Auflösen von W_2C die Fähigkeit zur Auflösung von WC und somit zu dessen Gerüstbildung verliert und dergleichen mehr. Wie man sieht, entstehen so selbst dann, wenn nur Wolfram als Hartstoffbildner vorhanden ist, bereits sehr verwickelte Verhältnisse.

Wie schon im ersten Teil erwähnt, haben bisher lediglich solche Hartmetalle mit zwei Karbiden nennenswerte Bedeutung erlangt, die neben WC Titankarbid der Formel TiC enthalten, und zwar für die Stahlbearbeitung besonders. Die bei uns handelsüblichen Sorten mit den Bezeichnungen S 1, S 2, S 3, F 1 haben folgende Zusammensetzung[3]).

	WC	TiC	Co
S 1 . . .	78	16	6
S 2 . . .	76	16	8
S 3 . . .	89	5	6
F 1 . . .	69	25	6

Die titankarbidhaltigen Hartmetalle bieten der Herstellung größere Schwierigkeiten, einerseits weil reines TiC nur schwer fabrikmäßig herzustellen ist, andererseits weil dieses Karbid schwerer sintert und daher höhere Temperaturen und längere Zeiten, z. B. 1600° 4 Stunden, benötigt. Das fabrikmäßige Titankarbid enthält meist weniger Kohlenstoff, als der Formel TiC entspricht, z. B. 19 Proz. statt 20 Proz., dafür aber Sauerstoff und stellt anscheinend eine feste Lösung von TiO in TiC dar[4]). Der Sauerstoff rührt von der Herstellung aus Titansäure und Kohle her, die besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert. Größere Sauerstoffgehalte geben schlechte Sinterkörper; auch sind diese Hartmetalle stets poröser als die nur Wolframkarbid enthaltenden, wobei dahingestellt bleibt, ob die Porosität für ihre Wirksamkeit vielleicht günstig ist. Den Sintervorgang beschreiben Mejerson und Mitarbeiter (a. a. O.) folgendermaßen:

„Die feinen Titankarbid- und Wolframkarbidkörner werden in der flüssigen Kobaltphase aufgelöst und als gröbere Karbidkörner in Form von fester TiC—WC-Lösung auskristallisiert. Mit der Zeit wird die auskristallisierte Wolfram-Titan-Karbidhülle an der ganzen Fläche des Titan-Karbidkorns „eingesaugt" und bildet damit ein homogenes Korn der festen Lösung.

Falls aber die Auskristallisierung der festen Doppelkarbidlösung nicht auf dem Titankarbid, sondern auf einem Wolframkarbidkorn erfolgt, wird das letztere nur bis zu einer gewissen Grenze, entsprechend der Löslichkeit von Wolframkarbid und Titankarbid, bei gegebener Temperatur in der Kornhülle aufgelöst. Folglich geschieht dieser Auflösungsvorgang des Wolframkarbids in der festen Lösung der Hülle nicht immer restlos, was durch Versuche auch bestätigt worden ist, vgl. hierzu die von W. P. Sykes[5]) veröffentlichten Photobilder der Legierung aus 32 Proz. TiC, 61 Proz. WC und 7 Proz. Co, wo auf den feinen, hellen Wolframkarbidkörnern dunklere Häutchen der festen Karbidlösung bemerkbar sind[6])".

Was zunächst die Frage der Mischkristallbildung anlangt, ist durch Untersuchungen von Jermolowa[7]) bekannt, daß WC und TiC Mischkristalle zu bilden vermögen, die ein TiC-Gitter aufweisen mit einer Löslichkeitsgrenze bei 82,5 Proz. WC, 17,5 Proz. TiC. Sie bilden sich

[2]) W. P. Sykes, Amer. Inst. of Min. and Metallurgy Engineers Techn. Publ. **924**, 1 (1938).

[3]) Näheres in den Technischen wissenschaftlichen Abhandlungen der deutschen Hartmetallgesellschaft 3 (Berlin-Schöneberg 1940/41), 3.

[4]) G. A. Mejerson, G. L. Swjerew, B. E. Ossinowskaja, J. Prikladnoj Chimii **13**, 66 (1930).

[5]) W. P. Sykes, Metals Technology, Techn. Publ. **924** (Juni 1938).

[6]) Nach einer Übersetzung der Fa. F. Kurtz, Berlin N 20.

[7]) Jermolowa, Bericht des Forschungsinstituts (Zniel 1937), vgl. auch die obengenannte russische Arbeit.

durch Erhitzen der gemischten Karbide auf Temperaturen von etwa 2000° C. Bei TiC-Gehalten unter 17,5 Proz. enthält die Mischung auch nach dem Erhitzen auf hohe Temperatur WC als zweite Phase neben dem gesättigten Mischkristall mit 82,5 Proz. WC. Die Mischkristallbildung ist für die günstige Wirkung bei der Stahlbearbeitung nicht nötig. Mindestens ein Teil der im Verkehr befindlichen titankarbidhaltigen Hartmetalle enthalten keine Mischkristalle, wie sich röntgenographisch nachweisen ließ. Auch das Ramet, das ja nur ein Karbid enthält (Tantalkarbid—Nickel) zeigt ja die Wirkung bei der Stahlbearbeitung, die übrigens insofern nicht geklärt ist, als man nicht sicher weiß, warum die Verschweißneigung zwischen Hartmetall und Stahlspan, die zur raschen Zerstörung der Schneide führt — und die durch den TiC-Zusatz vermieden werden soll, geringer ist. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die Bildung sehr dünner nichtmetallischer Oxydschichten (TiO_2, Ta_2O_5?), die eine direkte metallische Berührung zwischen Span und Hartmetall verhindern[8]). Eine solche Wirkung würde naturgemäß auch auftreten, wenn TiC und WC als getrennte Phasen nebeneinander liegen. In einem Hartmetall der Type S 1 zum Beispiel bestünde dann der Karbidanteil infolge der niedrigen Dichte des TiC (4,2) volumenmäßig fast aus gleichen Mengen TiC und WC (genau 3,8: 5,0) und der vorbeigleitende Span könnte nur mit den WC-Teilchen in unmittelbare Berührung kommen — und sie solange von der Oberfläche des Hartmetalls abreiben, bis nur — mehr Berührung mit den nun etwas hervorragenden, durch Oxydschichten geschützten TiC-Teilchen eintritt.

Die obige Schilderung des Sintervorganges durch Mejerson dürfte also kaum allgemeinere Bedeutung haben, wenigstens soweit sie sich auf weitgehende Mischkristallbildung bezieht.

Überdies sollen Hartmetalle dieser Art, deren Karbidmischung vor Zumischung des Kobalts durch genügendes Erhitzen in den Mischkristall übergeführt wurde, ungünstige Festigkeitseigenschaften zeigen. Dieses führt uns auf die Frage der Gerüstbildung und deren mögliche Unvollkommenheit (siehe Teil I) zurück, sowie auf die ungünstigen Festigkeitseigenschaften, die bei WC—W_2C—Co-Hartmetallen (siehe oben) beobachtet worden sind. Die dort angeführten Möglichkeiten zur Erklärung der ungenügenden Festigkeit können mutatis mutandis auch auf den vorliegenden Fall angewandt werden, doch reicht das im Schrifttum bisher Bekannte zu einer bestimmteren Stellungnahme nicht aus. Man dürfte wohl annehmen können, daß entweder die Korngrenzenfestigkeit oder die Festigkeit innerhalb des Kristalliten beim TiC-Gitter ungünstiger ist als beim WC, so daß sie ein weniger festes Gerüst liefern. Damit wäre in Übereinstimmung die Tatsache, daß eine aus TiC allein und Hilfsmetall bestehende Hartlegierung bisher nicht im Verkehr erschienen ist, trotzdem manches für deren Verwendung spräche. Weniger passen in diesen Gedankengang die Erfahrungen mit dem Mac Kenna-Hartmetall, die im allgemeinen gut sein sollen. Sein harter Bestandteil stellt angeblich eine chemische Verbindung $WTiC_2$ dar (röntgenographisch konnte der Verbindungscharakter anscheinend nicht bestätigt werden, vielmehr deutet der Befund auf den fast gesättigten Mischkristall mit TiC-Gitter), die beim Erhitzen von Wolfram, Titansäure, Kohle und überschüssigem Nickel auf etwa 2100° C und Weglösen des Nickels in Kriställchen hinterbleibt. Es drängt sich die Vermutung auf, daß die günstige Wirkung dieser scheinbaren Verbindung auf die Freiheit von TiO, vgl. weiter oben, zurückzuführen ist, sowie auf den im ersten Teil erläuterten „Verdichtungseffekt". Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Unterschiede zwischen TiC und WC überhaupt ganz oder größtenteils auf den TiO-Gehalt zurückgeführt werden können und bei dessen Beseitigung größtenteils verschwinden werden.

Übrigens zeigen die TiC-haltigen Hartmetalle ohne Mischkristallbildung ebenfalls schlechtere Festigkeitswerte als die nur WC und Kobalt enthaltenden Metalle. Auch auf diesen Fall wird man die Betrachtung, die an das WC—W_2C—Co-System oben geknüpft wurde, anwenden können, und auch hier kann es sein, daß eine Klärung der Wirkung des Sauerstoffgehaltes im TiC weitere Betrachtungen überflüssig macht. Tatsächlich haben O. Meyer und W. Eilender bei TiC—Co-Gemischen unter Verwendung hoher Sintertemperaturen von 1700—2000° C verhältnismäßig gute Resultate erhalten. Ihre Arbeit wurde bereits im Teil I besprochen und sei hier besonders auf die Seiten 554—558 hingewiesen.

Unsere Betrachtungen haben, obwohl sie nur einzelne Fragen des Gebietes der Sinterhartmetalle behandelten, gezeigt, daß dispersoidchemische Gesichtspunkte hier eine außerordentlich große Bedeutung besitzen und eine Klärung der sich ergebenden Probleme voraussichtlich nur langsam erfolgen wird.

[8]) Vgl. auch W. Dawihl, Z. techn. Physik 21 (1940), 44—48.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen.

Von Kurt Ueberreiter (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 16. Dezember 1942)

1. Teil: Über das thermische Verhalten.

I. Einleitung.

II. Über die Abhängigkeit der Molekülbeweglichkeit in Flüssigkeit und Festkörper von der Temperatur.
1. Die Molekülbeweglichkeit im flüssigen Zustand.
2. Das Einfrieren.
3. Assoziation und Gelbildung.
4. Unterschied von kristallinen und amorphen Festkörpern.
5. *V/T*-Kurven zur Feststellung des Einfriergebietes.

III. Über die Wärmebewegung von Makromolekülen.
1. Unterschied zwischen Mikro- und Makromolekülen.
2. Die Zerlegung des Makromoleküls in kleinere kinetische Einheiten bei wachsender Kettenlänge.
3. Eine Abschätzung der Kettenlänge des Überganges vom mikro- zum makromolekularen Verhalten.
4. Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzpunktes makromolekularer Stoffe.

IV. Über die Zustandsgebiete der makromolekularen Stoffe.

V. Die Einteilung der makromolekularen Stoffe nach ihren thermischen Eigenschaften.

2. Teil:

Über die Abwandlungen der thermischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe.

I. Über die innere Weichmachung.

II. Die Änderung der inneren Beweglichkeit durch Vernetzungsreaktionen.

III. Über die äußere Weichmachung.

IV. Über die Bindung von Makromolekülen an aktive Oberflächen.

I. Einleitung.

Zwischen den Eigenschaften und dem Aufbau organischer Stoffe bestehen mannigfache Zusammenhänge. Ein reiner wasserunlöslicher Paraffinkohlenwasserstoff kann z. B. durch Anbringen einer Hydroxyl-Gruppe wasserlöslich gemacht werden, es steigt der Siedepunkt und die Assoziationsneigung der Moleküle, ähnliches gilt für die Substitution durch Chloratome. Außerdem ändert sich auch mit dem Aggregatzustand der Stoff in seinen Eigenschaften. Zu diesen zwei Möglichkeiten tritt bei manchen organischen Molekülen noch die Beeinflussung des Verhaltens in Verbindung gleichartiger Mikromoleküle zu Makromolekülen in Gestalt von Ketten oder Netzen, deren Auswirkung zu deuten eines der interessanten Probleme der physikalischen Chemie bildet.

Die makromolekularen Stoffe können nach ihrem thermischen Verhalten unterschieden werden; die einen schmelzen bei Erhitzung, die anderen sind unschmelzbar. Man kennt weiterhin thermoplastische und kautschukelastische Stoffe mit durchaus ähnlichem Verhalten in nur ihrer Lage nach unterschiedlichen Temperaturgebieten. Zwei Fragestellungen sollen in dieser Arbeit bevorzugt behandelt werden, in der einmal untersucht wird, was eigentlich bei Änderungen der Temperatur mit den Molekülen geschieht, wenn, makroskopisch betrachtet, der Stoff fest bleibt, thermoplastisch wird oder schmilzt. Weiterhin wird dann eine anschauliche Deutung versucht für die Wechselwirkung des chemischen Aufbaues der Makromoleküle auf das Verhalten des aus ihnen aufgebauten Körpers. Schließlich werden an der Erfahrung Vorstellungen geprüft für den Einfluß, welchen konstitutionelle Umbauten oder Fremdstoffzusätze auf die oft bedeutende Änderung der physikalischen Eigenschaften nehmen.

II. Über die Abhängigkeit der Molekülbeweglichkeit in Flüssigkeiten und Festkörpern von der Temperatur.

1. Die Molekülbeweglichkeit im flüssigen Zustand.

Die Eigenschaften eines Aggregatzustandes werden von den Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle bestimmt. Im Gas fliegen die Moleküle voneinander unabhängig durch den Raum; ihre thermische Energie äußert sich vor allem in kinetischer Energie, während potentielle Energie nur im Augenblick des Zusammenstoßes auftreten kann. In einer Flüssigkeit dagegen ist die Vorwärtsbewegung einer Molekel vom Platztausch mit einer anderen abhängig; die thermische Energie äußert sich in Schwingungen hoher Frequenz um Schwingungsmittelpunkte, die in den minimalen Lagen der potentiellen Energie liegen. Bei gewissen Schwingungen tauschen zwei Nachbarmoleküle ihren Platz, das geschieht in einer leicht beweglichen Flüssigkeit ziemlich

häufig, etwa 10^{10}mal pro Sek. Der Platzwechsel kann nach Eyring und Ewell[1]) als Übergang des Moleküls aus einer Potentialmulde in die andere angesehen werden, wobei ein Potentialberg U überschritten werden muß, dessen Höhe von Kraftwirkung, Gestalt und Raumerfüllung der Moleküle abhängt. Bei höheren Temperaturen besitzen alle Moleküle diese Mindestenergie U, sie können daher zum Ausgleich eines mechanischen Zuges mühelos ihren Platz wechseln. Die innere Reibung ist verhältnismäßig gering, sie läßt sich als Funktion der Platzwechsel darstellen.

Die Moleküle liegen in der Flüssigkeit nicht regellos, sondern besitzen eine gewisse Ordnung, man spricht daher von einer quasikristallinen Struktur der Flüssigkeit (Debye, Stuart). Die Güte der Ordnung kommt in den Potentialschwellenwerten zum Ausdruck, wie sie beim Querschnitt durch ein Volumenelement angetroffen werden. Je geringer der Unterschied der Schwellenwerte ist, und je mehr sich die Kurven zur Deckung bringen lassen, um so größer muß die Ordnung in der Flüssigkeit sein, weil dann die Abstände der Potentialminima und damit die wahrscheinlichste Lage der Molekülschwingungsmittelpunkte konstant werden. Wirkt auf die Flüssigkeit eine äußere Kraft (Strömung, Ultraschall, elektrische Felder usw.) ein, dann ändert sich die Form und Lage der Potentialmulden, so daß eine mechanische Spannung zwischen den Molekülen entsteht, weil die Schwingungsmittelpunkte jetzt nicht mehr im Potentialminimum liegen, die durch Platzwechsel in die neu entstandenen Minima abgebaut wird. Betrachtet man die Potentialkurve als Strukturdiagramm, dann kann man sagen, daß sich dem äußeren Kraftfeld gemäß ein neues Strukturbild entwickelt hat, dessen Realisierung allerdings eine gewisse Zeit beansprucht, die sog. Relaxationszeit der Struktur. Das Häufigerwerden der Platzwechsel mit steigender Temperatur ruft eine Abnahme der Relaxationszeit der Struktur hervor, sie beträgt im Gebiet der leicht beweglichen Flüssigkeit etwa 10^{-13} sec.

2. Das Einfrieren.

Die Bedingung für die Ermöglichung eines Platzwechsels ist jener Betrag an thermischer Energie, welcher dem Potentialberg U mindestens äquivalent ist. Es steht zu erwarten, daß bei Änderung der Temperatur und damit abnehmender thermischer Energie ein Grenzwert durchschritten wird, bei welchem das Molekül nicht mehr zum Platzwechsel nötige Energiebeträge besitzt, es bleibt an seiner Stelle liegen, es friert ein. Diese Erscheinung wird durch das Zusammenrücken der Moleküle infolge der thermischen Ausdehnung sehr gefördert, weil hierdurch die Potentialmulden ihre Form verändern. Entscheidend ist die Gestalt und Kräfteentfaltung des Moleküles; sind die vom Molekül ausgehenden Kräfte symmetrisch, dann ähneln die Potentialberge einander immer mehr, so daß die Moleküle in bestimmte Gitter einspringen, die Flüssigkeit kristallisiert. Bei sehr unsymmetrischen Molekülen werden nur die Potentialberge immer steiler, während ihre relativen Höhenunterschiede und Unregelmäßigkeiten erhalten bleiben, die Flüssigkeit erstarrt amorph. Zum Unterschied vom symmetrisch gebauten Kristall findet wegen der n-fach unterschiedlichen Potentialberge das Einfrieren zum amorphen Festkörper in einem größeren Temperaturbereich statt, dem Einfriergebiet der Flüssigkeit.

Die Relaxationszeit der Struktur ist vom Platzwechsel abhängig; geringe Platzwechselzahlen erhöhen die für den Strukturumbau benötigte Zeit sehr, die Relaxationszeit der Struktur wird daher im Einfriergebiet der Flüssigkeit sehr groß[2]). Das soeben geschilderte Bild läßt sich noch verfeinern, wenn man die Energieunterschiede der einzelnen Moleküle berücksichtigt.

3. Assoziation und Gelbildung.

Es steht die Tatsache fest, daß sowohl im kristallisierten als auch im amorphen Festkörper noch Platzwechselvorgänge stattfinden, obwohl bei gleichförmiger Energieverteilung alle Moleküle nur Beträge thermischer Energie unterhalb des zum Platzwechsel nötigen Schwellenwertes U besitzen sollten. Eine Erklärung kann durch Anwendung des Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes auf Flüssigkeiten versucht werden: Es soll also, was bisher nicht geschehen ist, berücksichtigt werden, daß die einzelnen Moleküle keineswegs die gleiche thermische Energie innehaben, sondern, wenn sie in einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet werden, verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Wohl ändern die Moleküle ihre thermische Energie dauernd, aber insgesamt stellt sich ein stationärer Zustand ein,

[1]) Eyring und Ewell, J. chem. Phys. **5**, 726 (1937).

[2]) K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. Abt. A **45**, 261 (1940). Beide Feststellungen sind natürlich nur Folgerungen. Eine theoretische Deutung für das Aufhören des Platzwechsels im Einfriergebiet, die bislang nicht vorliegt, wird in einer späteren Arbeit versucht werden. Sehr schöne quantitative Untersuchungen darüber unternahm H. Müller. Kolloid-Z. **95**, 312 (1940).

59

welcher als Maxwellsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bekannt ist. Anschaulich ausgesprochen, es bestehen neben den „normalen" der mittleren Temperatur entsprechenden Molekülen der statistischen Schwankung gemäß „kalte" und „heiße" Moleküle mit weitaus geringerer oder größerer thermischer Energie. Während die Bedeutung vornehmlich der heißeren Moleküle für manche Eigenschaften der kristallisierten oder amorphen Festkörper im nächsten Abschnitt besprochen wird, soll vorerst das Vorkommen von kalten Molekülen in seiner Rückwirkung auf den zähflüssigen Zustand der Materie betrachtet werden. Die kalten Moleküle halten nämlich einander besonders fest, wie die tieferen Potentialmulden und Dichteschwankungen beweisen. Bei höheren Temperaturen ist die Zahl der kalten Moleküle noch recht gering, sie sind vereinzelt und können nicht zur Gruppenbildung kommen. Nimmt ihre Zahl mit sinkender Temperatur zu, dann ballen sie sich in kleineren Molekülhaufen zusammen, sie assoziieren sich, bis schließlich ihre Zahl hinreicht, um ein labiles Gerüst zu bilden, dessen Maschenweite mit fallender Temperatur immer enger wird, verstärkt durch die kalten Moleküle geringer Platzwechselzahlen. Taucht man ein Stäbchen in die sich abkühlende Flüssigkeit, dann wird das Herausziehen eines Fadens zum erstenmal bei der Temperatur ermöglicht, bei welcher die kalten Moleküle ein einigermaßen zusammenhängendes Gerüst zu bilden in der Lage sind[3]). Kleine Moleküle können erst bei verhältnismäßig dicker Packung ein stabiles Gerüst bilden, weshalb der Übergang vom leichtflüssigen zum zähflüssigen und schließlich glasigen Zustand in einem engeren Temperaturbereich stattfindet und gelartige Zustände kaum merkbar auftreten. Handelt es sich dagegen um größere Stäbchen oder Netze, so werden bedeutend weniger Moleküle zur Gerüstbildung ausreichen, die Flüssigkeit geliert. Die Fig. 1 möge schematisch diese Deutungsversuche anschaulich machen.

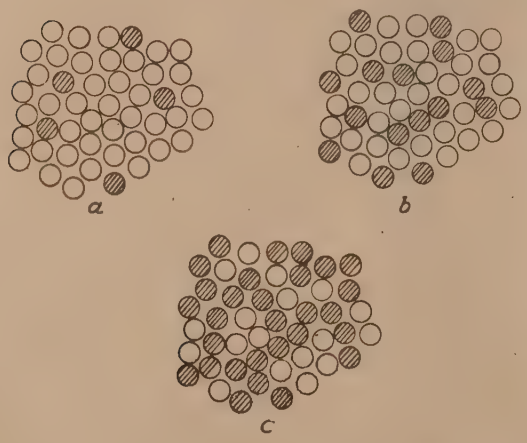


Fig. 1. Aufbau eines Gerüstes in einer unterkühlten Flüssigkeit.
a) Oberhalb der Einfriertemperatur, die aneinander klebenden „kalten" Moleküle sind schraffiert.
b) Bei der Einfriertemperatur. Bildung eines Gerüstes aus kalten Molekülen.
c) Unterhalb der Einfriertemperatur Die „heißen" Moleküle verursachen die Nachwirkungserscheinungen.

Aber nicht nur das Auftreten von kalten Molekülen in Temperaturgebieten, bei denen die Hauptmasse der Moleküle noch Energiebeträge, die zum Platzwechsel ausreichen, besitzt, ist für manche Deutungsversuche interessant, sondern vor allen Dingen das Vorkommen heißer Moleküle, wodurch Nachwirkungserscheinungen in festen Körpern erklärt werden können, wie im nächsten Abschnitt berichtet wird.

4. Unterschied zwischen kristallisiertem und amorphem Festkörper.

Der Unterschied zwischen einem amorphen und einem kristallisierten Festkörper beruht unter anderem auf der Ordnung der Moleküle. Betrachtet man als Aufriß dieser Ordnung ein Potentialdiagramm, dann kommt die Größe der Unordnung des amorphen Zustandes in den vielen Formen der Potentialberge deutlich zum Ausdruck. Infolge der Gleichheit der Schwellenwerte beim kristallisierten Körper ist dort die Mindestenergie U_k zum Überschreiten dieser Berge in allen Richtungen konstant, wenn von den wenigen Störstellen im Gitter abgesehen wird; im amorphen Körper dagegen unterscheiden sich die Potentialberge beträchtlich. Mittelt man über ihre Höhe, also bei n verschiedenen Energiestufen U_1 bis U_n, dann ergibt sich ein Mittelwert U_a als derjenige Energiewert, welcher zum Platzwechsel im amorphen Körper erforderlich ist. Die Größenordnung von U_a bestimmt die Lage des Einfriergebietes, je größer U_a, um so höher die Einfriertemperatur, da die Moleküle dem höheren Schwellenwert entsprechend stärkerer thermischer Anregung bedürfen. Die Anzahl n der verschiedenen Schwellenwerte beeinflußt die Ausdehnung des Einfriergebietes, ein großes n gibt ein großes Einfrierintervall. Vergleicht man die absolute Höhe

[3]) Hierdurch wäre also jene Temperatur beschrieben, welche G. Tammann als die obere Grenze des Transformationsintervalles als „T_f" bezeichnet. Eine großangelegte Übersicht über diese gelartigen Zustände gibt Wo. Ostwald in Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).

der Potentialschwellenwerte des kristallinen und des amorphen Festkörpers, dann stellt man fest, daß U_k stets größer als U_a ist. Die Differenz $U_k - U_a = U_{ak}$ bedeutet denjenigen Temperaturbetrag, um welchen eine Flüssigkeit im Höchstfalle unterkühlt werden kann, bis sie zum amorphen Festkörper wird. Fig. 2 möge diese Verhältnisse veranschaulichen.

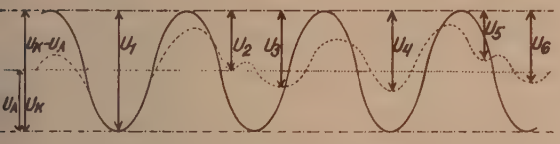


Fig. 2. Potentielle Energie in Abhängigkeit vom Molekülabstand.
——— Kristall.
..... Amorpher Festkörper.
U_k = Mindestenergie zum Platzwechsel im Kristall.
U_A = Im amorphen Festkörper.
$U_k - U_A$ = Unterkühlbarkeitsgrenze.

Die Platzwechselvorgänge im kristallinen Festkörper lassen sich durch Anwendung des Maxwellschen Energieverteilungsgesetzes erklären: Es wird auch unterhalb der Schmelztemperatur noch „heiße" Moleküle geben, deren thermische Energie den zum Platzwechsel nötigen Energiebetrag U_k überschreitet. Zum Platzwechsel ist ein Zweierstoß nötig, so daß also an sich die Aussichten für einen solchen Stoß im kristallinen Festkörper im allgemeinen nicht gerade groß sind, sie steigen mit zunehmender Annäherung an den Schmelzpunkt. Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes mit ihrem weit höheren Gehalt an „heißen" Molekülen bieten daher für solche Vorgänge eine größere Wahrscheinlichkeit. Experimentell ist das auf verschiedene Weise feststellbar (z. B. innere Diffusion, Sinterung, Rekristallisation), u. a. beruht das Verschwinden von Störstellen in einem Gitter durch Tempern bei höheren Temperaturen auf diesen Platzwechselvorgängen.

Die größere Unordnung im amorphen dem kristallinen Körper gegenüber hat für dessen unterschiedliche Eigenschaften sehr große Bedeutung, wenn, wie oben geschah, der verschiedene Energiezustand der Moleküle durch Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes berücksichtigt wird. Wie im kristallinen, so finden auch im amorphen Festkörper Platzwechselvorgänge statt, deren Zahl hier bedeutend verstärkt ist. Betrachtet man das Potentialdiagramm in Fig. 2, dann zeigt sich, daß infolge der unregelmäßigen Potentialberge im amorphen Zustand eine große Zahl von Schwellenwerten unterhalb des Mittelwertes U_a liegt. Hierdurch wird die Zahl der beweglichen Moleküle ganz beachtlich erhöht, weil neben der dem Kristall entsprechenden Anzahl von platzwechselfähigen Molekülen noch eine große Zahl hinzukommt, die, zwischen Schwellenwerte kleiner als U_a orientiert, nur eine geringere thermische Energie für den Platzwechsel aufbringen müssen. Die vergrößerte Zahl der platzwechselnden Moleküle im amorphen Festkörper bewirkt dessen größere innere Beweglichkeit und erklärt zwanglos die Nachwirkungserscheinungen, wie sie sowohl beim Volumen als auch der Viskosität von Jenckel gemessen wurden[4]). Die heißeren Moleküle werden so lange ihren Platz wechseln, bis sie in tiefere Potentialmulden gelangen, wo sie mit dem gleichen Betrag an thermischer Energie nicht mehr heraus können. Das bedeutet aber eine allmähliche Zunahme der Dichte und der Viskosität. Der amorphe Festkörper wird durch diese allmählich zunehmende Orientierung immer kristallähnlicher, bis letzten Endes die Vorbedingungen zur endgültigen Kristallisation geschaffen sind[5, 6]).

5. Volumen-Temperatur-Kurven zur Feststellung des Einfriergebietes.

Der organische Chemiker benützt zur scharfen Charakterisierung seiner Präparate besonders gern die Lage des Schmelzpunktes, da die in Frage kommenden Stoffe fast durchweg kristallin sind. Hat man es mit amorphen Festkörpern zu tun, dann liegt es auf der Hand, daß Analogon des Schmelzpunktes der kristallinen Körper, nämlich die Einfriertemperatur beim amorphen Festkörper zur Beschreibung desselben zu wählen. Experimentell am sichersten prüft man die Lage der Einfriertemperatur eines amorphen Festkörpers durch die Aufnahme von V/T-Kurven. Man erhält zwei Bereiche mit unterschiedlichem Ausdehnungsvermögen, die durch ein Übergangsgebiet, das Einfriergebiet, voneinander getrennt sind. Als Einfriertemperatur soll im folgenden der Schnittpunkt der beiden Ausdehnungsgeraden oberhalb und unterhalb des Einfriergebietes gewählt werden, wobei bemerkt werden muß, daß es sich nicht um einen bestimmten Punkt, sondern um ein kleines Gebiet handelt, das aber bei äußerst vorsichtiger Abkühlung tatsächlich den

[4]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. 43, 796 (1937).
[5]) K. Ueberreiter, loc. cit. 2.
[6]) Es sei darauf hingewiesen, daß diese Auffassung den amorphen dem kristallinen Festkörper durchaus gleichsetzt. Diese Folgerung wird später theoretisch begründet werden.

Charakter eines scharfen Überganges annimmt[7]). Fig. 3 zeigt eine experimentell gemessene Kurve des Einfrierens von Trikresylphosphat und zum Vergleich die V/T-Kurve des Kautschuks.

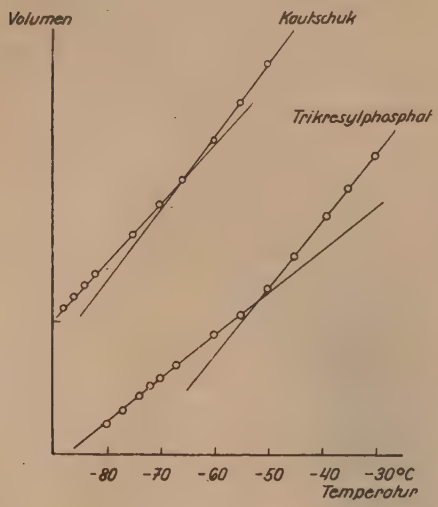


Fig. 3. V/T-Kurven von Kautschuk und Trikresylphosphat. Das bei Zimmertemperatur leicht flüssige Trikresylphosphat friert schon 14° C höher ein.

III. Über die Wärmebewegung von Makromolekülen.

1. Unterschied zwischen Mikro- und Makromolekülen.

Zum Verständnis der Eigenschaften makromolekularer Stoffe ist es zweckmäßig, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und besonders ihre Änderung bei Polymerisation und Kondensation genauer zu betrachten. Fig. 4 zeigt ein Momentbild einer Flüssigkeit, deren Moleküle polymerisationsfähig sind; die Ordnung in den kleinsten Bereichen ist verhältnismäßig gut, sie ist bedingt durch Gestalt und Kraftentfaltung der Moleküle. Die Moleküle schwingen in den vorher gezeigten Minima der potentiellen Energie, die Heftigkeit der Temperaturbewegung stört die Ordnung. Das schematische Bild soll nur eines veranschaulichen: Greift man ein Bezugsmolekül heraus und betrachtet von ihm aus die Umgebung, dann ist das zu merkende ausschlaggebende Moment die völlige Gleichwertigkeit aller Nachbarn; so ist es bei allen Molekülen, jedes wird von kraftmäßig gesehen völlig gleichen Partnern umgeben, die es in eine bestimmte Lage potentiell geringster Energie zu drängen suchen, um die es nur kraft seiner Bewegungsenergie schwingungsähnliche Bewegungen ausführen kann.

Fig. 4. Schema von Mikromolekülen einer polymerisier- oder kondensierbaren Flüssigkeit. Gleichwertigkeit aller Nachbarn.

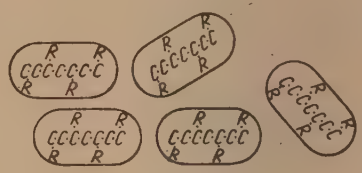


Fig. 5. Geringe Kettenlänge. Unterscheidung von zwischen- und innermolekularen Kräften.

Fig. 5 zeigt die gleiche Flüssigkeit bei geringem Polymerisationsgrad; aus den freien Mikromolekülen sind Kettenglieder eines Makromoleküles geworden, dabei hat die Dichte zugenommen, da die Moleküle durch Hauptvalenzbindung enger zusammenrücken. Stellt man wie vorhin die Frage nach der kraftmäßigen Gleichwertigkeit der benachbarten ursprünglichen Mikromoleküle, dann ergibt sich jetzt die Tatsache, daß nicht mehr alle Moleküle als gleichwertig zu betrachten sind, sondern daß die durch Hauptvalenz einander nähergerückten Kettenglieder sich weitaus stärker beeinflussen als ihre nur durch Nebenvalenzkräfte mit ihnen verbundenen Mikromoleküle im Nachbarmakromolekül. Dieser Befund ist für das Verständnis der hochmolekularen Stoffe entscheidend, neben die zwischenmolekularen Kräfte treten jetzt die innermolekularen Kräfte der Kettenglieder untereinander. Wichtig ist daher die Überlagerung der einzelnen Kräfte. Die zwischenmolekularen Kräfte addieren sich und steigen mit wachsender Kettenlänge, die innermolekularen Kräfte bleiben unverändert und sind unabhängig von der Kettenlänge. Von der Größe beider Kräfte hängt es ab, ob bei thermischer Anregung das Makromolekül als starr und damit als kinetische Einheit aufgefaßt werden muß oder ob schon eine Bewegung der Ketten-

[7]) K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 137 (1940).

glieder gegeneinander gelingt, während das Makromolekül in seiner Gesamtheit noch festliegt. In Fig. 6 sind die Mikromoleküle zu langen Ketten zusammengetreten, die zwischenmolekularen Kräfte insgesamt sind bei dieser großen Kettenlänge den innermolekularen Kräften sehr überlegen geworden, so daß die Kettenglieder viel eher bewegt werden können als das große Molekül in seiner gesamten Ausdehnung. Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der zwischen- und innermolekularen Kräfte von der Kettenlänge. Es ergeben sich zwei wichtige Gebiete, welche als Grenzübergang den Bereich besitzen, in welchem die zwischenmolekularen Kräfte von gleicher Größenordnung wie die innermolekularen Kräfte werden. Das linke Zustandsgebiet umfaßt die normalen Stoffe, das rechte diejenigen mit den typischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe. Aus diesem Schema ist das Ergebnis früherer Überlegungen abzulesen, in welchen die makromolekularen Stoffe als „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" beschrieben werden[8]). Im mikromolekularen Zustandsgebiet

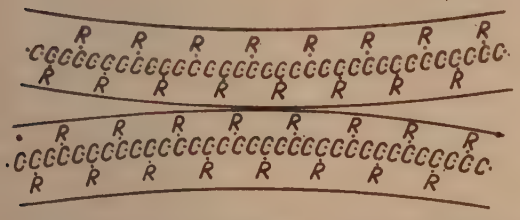


Fig. 6. Hohe Kettenlänge. Zwischenmolekulare Kräfte überwiegen bei weitem die innermolekularen. „Stoff mit fixierter Struktur."

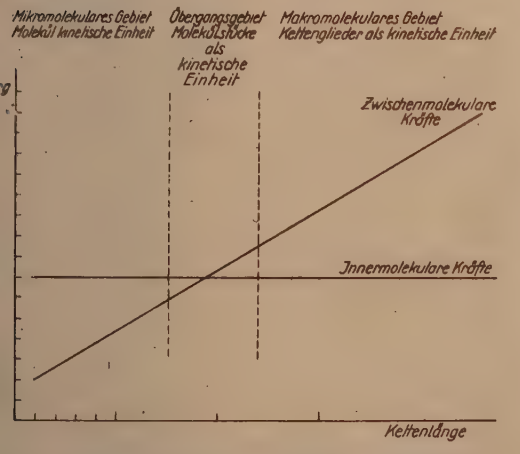


Fig. 7. Diagramm der Kettenlängenabhängigkeit von zwischen- und innermolekularen Kräften.

[8]) K. Ueberreiter, loc. cit. 2.

werden durch Erhöhung der Temperatur zuerst die zwischenmolekularen Kräfte überwunden, das Molekül wird als Ganzes beweglich. Im makromolekularen Gebiet dagegen werden bei Erhöhung der Temperatur zuerst die innermolekularen Kräfte überwunden, das Makromolekül wird innerlich beweglich, die Kettenglieder können sich bewegen, es besteht der Flüssigkeitscharakter mit der Einschränkung der freien Ortsbewegung, die Flüssigkeit mit „fixierter" Struktur. Erst bei viel höheren Temperaturen wird das Makromolekül als Ganzes beweglich, was zumeist vom Praktiker als Schmelzen bezeichnet wird. Es muß darauf hingewiesen werden, daß aus der Tatsache der inneren Beweglichkeit nichts auf die Form des Gesamtmakromoleküles geschlossen werden kann. Auch ein Stäbchenmolekül kann innerlich beweglich sein, doch soll zu dieser Fragestellung auf Grund anderer Experimente später einmal Stellung genommen werden.

2. Die Zerlegung des Makromoleküls in kleinere kinetische Einheiten bei wachsender Kettenlänge.

Bevor die Folgerungen aus dem in Fig. 7 dargestellten Deutungsversuch gezogen werden, sollen die Experimente besprochen werden, welche für die oben vorgetragene Meinung sprechen. Zuerst ein Gedankenexperiment: Die mechanische Energie der Wärmebewegung einer großen Anzahl von polymerisationsfähigen Molekülen entspricht der Temperatur. Nach Maxwell befinden sich aber nicht alle Moleküle im gleichen Energieniveau, es bestehen vielmehr kalte und heiße Moleküle geringerer Zahl nebeneinander, die Hauptzahl ist in einem Energiezustand, welcher um einen Mittelwert schwankt, der die betreffende Temperatur charakterisiert. Polymerisiert man jetzt die Moleküle, so daß sie, wenn etwa geringfügige Mengen vernetzungsfähiger Moleküle beigegeben sind, sich zu einem einzigen Riesenmakromolekül zusammenfügen, dann müßte, wenn dieses Makromolekül als kinetische Einheit aufgefaßt wird, die Maxwellsche Verteilungskurve in einen einzigen Punkt zusammenschrumpfen. Das Riesenmolekül befinde sich dann stets in genau der betreffenden Temperatur entsprechendem Energieniveau: Das ist nach thermodynamischen Überlegungen völlig unwahrscheinlich; es folgt also notwendigerweise, daß das Riesenmolekül in kinetische Teileinheiten aufgelöst wird, die sich in verschieden starker thermischer Anregung befinden.

Zur experimentellen Prüfung eignet sich die Messung der Einfriertemperatur. Bleibt das Mole-

kül bei zunehmender Kettenlänge tatsächlich eine kinetische Einheit, dann sollte die Einfriertemperatur proportional zur Kettenlänge ansteigen, entsprechend der Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte. Prüft man in einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen das Ansteigen der Einfriertemperatur mit der Kettenlänge (Fig. 8, V/T-Kurven von Polystyrolen und Polyisobutylenen), dann stellt sich heraus, daß nach anfänglich starkem Anstieg ein Konstantwerden der Einfriertemperatur stattfindet. Das kann, wie im Begriff „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" gesagt wird, gedeutet werden, indem man annimmt, daß im hochmolekularen Stoff die innermolekularen Kräfte im Einfriergebiet durch thermische Anregung überwunden werden; die Beweglichkeit der Kettenglieder beginnt, während das Riesenmolekül noch infolge der hohen zwischenmolekularen Kräfte in seiner Bewegung blockiert ist. Das scheint auch praktisch leicht verständlich: Kautschuk, synthetischer und natürlicher, verliert seine innere Beweglichkeit bei -60^0 bis -70^0 (vgl. Fig. 3). Handelte es sich dabei um die Beweglichkeit der ganzen Moleküle, dann müßte Kautschuk bei Zimmertemperatur bereits eine leicht bewegliche Flüssigkeit darstellen, wie etwa Glyzerin oder Trikresylphosphat, welche die gleiche Lage der Einfriertemperatur besitzen.

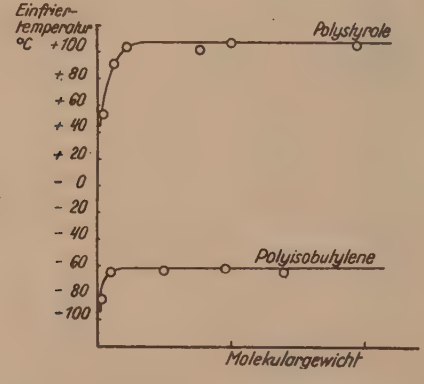


Fig. 8. Sprunghaftes Ansteigen und Konstantwerden der Einfriertemperatur mit wachsender Kettenlänge.

Bei den in Fig. 8 gezeigten Messungen kommt leider das Gebiet, in welchem der Übergang vom mikro- zum makromolekularen Verhalten stattfindet, etwas zu kurz, da präparativ eine Darstellung so fein abgestufter Kettenlängen sehr schwer ist, es soll daher eine Abschätzung der fraglichen Kettenlänge in diesem Gebiet nach einer qualitativen Methode versucht werden.

3. Abschätzung der Kettenlänge des Überganges vom mikro- zum makromolekularen Verhalten.

Für eine qualitative Überlegung besteht folgende Möglichkeit: Man setzt die Einfriertemperatur als proportional zu der Energie, welche zur Überwindung der innermolekularen Kräfte benötigt wird, und zwar den Wert, der als Endwert bei hohen Kettenlängen der Beweglichkeit der Kettenglieder entspricht[9]). Zur Festlegung des zwischenmolekularen Kraftanstieges mit der Kettenlänge eignen sich die Fließtemperaturen im Zustandsgebiet der Makromolekularen, da bei dieser Temperatur die Makromoleküle als Ganzes beweglich sind, die zwischenmolekularen Kräfte daher dem Platzwechsel keine Schwierigkeit mehr bereiten. Die thermische Energie reicht zur Überwindung der der Kettenlänge entsprechenden Zahl von Potentialbergen aus. Im niedermolekularen Gebiet werden chemisch konstitutiv ähnlich gebaute Stoffe gewählt. Verbindet man die Punkte, dann liegt das fragliche Übergangsgebiet bei etwa 50—100 Kettengliedern. Natürlich ist diese Schätzung sehr roh und kann nur der allgemeinen Orientierung dienen.

4. Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzpunktes hochmolekularer Stoffe.

Die makromolekularen Stoffe können sich nicht nur im amorphen, sondern auch im kristallinen festen Zustand befinden, weshalb die Anwendbarkeit des bisher Dargelegten für den kristallinen festen Körper erprobt werden muß. Der Schmelzvorgang verläuft nach Lindemann bei derjenigen Temperatur, bei der die thermische Schwingungsenergie ein Zusammenbrechen des Gitters verursacht. Der Kristall unterscheidet sich nun vom amorphen Festkörper unter anderem durch die Höhe und größere Regelmäßigkeit der Potentialschwellenwerte, so daß die Umwandlung zur Flüssigkeit beim Kristall innerhalb einer scharf definierten Temperatur, beim amorphen Festkörper in einem Intervall stattfindet; man kann sagen, die Einfriertemperatur ist der Schmelzpunkt des amorphen Festkörpers. Steigen die zwischenmolekularen Kräfte mit steigen-

[9]) Im makromolekularen Stoffgebiet werden also die Riesenmoleküle innerlich beweglich gemacht, während sie unterhalb desselben starr sind. Das ist jedoch nicht bei allen makromolekularen Stoffen der Fall, sondern nur dann, wenn die innermolekularen die zwischenmolekularen Kräfte nicht übertreffen oder die thermische Bewegung der Kettenglieder durch sterische Behinderung unmöglich ist.

der Kettenlänge, dann wird die zur thermischen Anregung benötigte Energie immer höher, die Einfriertemperatur steigt zu höheren Temperaturen. Das Gleiche gilt auch für den Schmelzpunkt des Kristalls. Erreichen die zwischenmolekularen Kräfte die Größe der innermolekularen, dann wird nach der Auffassung in dieser Arbeit das Kettenglied zur kinetischen Einheit, das bedeutet also für den amorphen Festkörper ein Konstantwerden der Einfriertemperatur unabhängig von der Kettenlänge. Gleiches sollte daher auch für den Kristall gelten. Glücklicherweise ist unabhängig von dieser Problemstellung die Frage der Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzpunktes besonders im kritischen Übergangsgebiet gut durchforscht worden, einige Ergebnisse zeigt Fig. 9[10]), welche durchaus der Fig. 8 ähnelt; auch der Schmelzpunkt nähert sich einem Grenzwert, der schon bei verhältnismäßig wenig Kettengliedern erreicht wird.

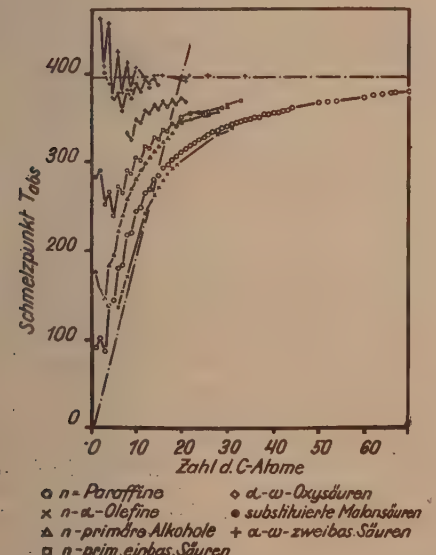


Fig. 9. Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kettenlänge (10).

Es ist interessant, daß nach eigenen Versuchen der hier ablesbare Endwert auch bei einem sehr hochmolekularen Polyäthylen gefunden wurde.

Ein makromolekularer Stoff, dessen Kettenglieder bei thermischer Anregung zur kinetischen Einheit werden, muß notwendigerweise mikrokristallin sein, was unabhängig von dieser Überlegung von vielen Forschern behauptet wurde.

[10]) R. E. Powell, Ch. R. Clark, H. Eyring, J. chem. Physics 9, 269 (1940).

Durch Auflösen oder Schmelzen und Wiederkristallisieren werden die Kettenglieder des Makromoleküls in voneinander unabhängigen Kristallbündeln festgelegt, während die dazwischenliegenden Teile infolge der größeren Unordnung oder der Einlagerung von Fremdmolekülen wegen überhaupt nicht mehr kristallisieren können. Verfolgt man ein Makromolekül von einem Ende zum anderen, dann durchschreitet man abwechselnd kristalline und amorphe Bereiche[11]). Es ergibt sich das Bild der sog. „Fransenmizelle", welches von P. A. Thiessen[12]) und O. Kratky[13]) in überzeugender Weise vertreten wird. Da noch ausführlichere experimentelle Ergebnisse über den Schmelzvorgang besonders auch bei Makromolekülen später zu veröffentlichen sind, sollen die Angaben darüber vorläufig abgeschlossen werden.

IV. Über die Zustandsgebiete der makromolekularen Stoffe.

Die eigenartige Stellung der makromolekularen Stoffe wird besser verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß sie in einer Art von besonderem Aggregatzustand, dem Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" vorkommen können. Vorbedingung für diesen Zustand ist eine bestimmte Makromolekülgröße, die einen fühlbaren Unterschied von inner- und zwischenmolekularen Kräften verursacht. Zwecks Erleichterung des Verständnisses der verschiedenartigen Polymeren werden jetzt kurz die Zustandsgebiete geschildert werden, welche die makromolekularen Stoffe annehmen können, was an Hand eines Schemas in Fig. 10 geschehen soll:

1. Der Festkörperzustand (amorph oder kristallin, in Fig. 10 das Gebiet A) ist dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Energie der Makromoleküle oder ihrer Kettenglieder geringer ist als die Potentialschwellenwerte der zwischenmolekularen Kräfte im mikromolekularen und der innermolekularen Kräfte im makromolekularen Gebiet. Der Ortswechsel der Molekeln ist nicht möglich, sein Auftreten ist eine Ausnahme,

[11]) Natürlich nur unterhalb des Schmelzpunktes, der z. B. bei Kautschuk nach eigenen Versuchen bei etwa + 5° C, bei Hydratzellulose um + 230° C liegt.

[12]) P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 170 (1938).

[13]) O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940). Die quantitativen Aussagen über Orientierungsvorgänge bei der Zellulose sind in letzter Zeit von B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. Abt. B **50**, 255 (1941) äußerst vervollkommnet worden. Die gequollenen Zellulosesysteme hat vor allem P. H. Hermans genauestens studiert. Eine neuere zusammenfassende Darstellung erfolgte in Kolloid-Z. **96**, 311 (1941).

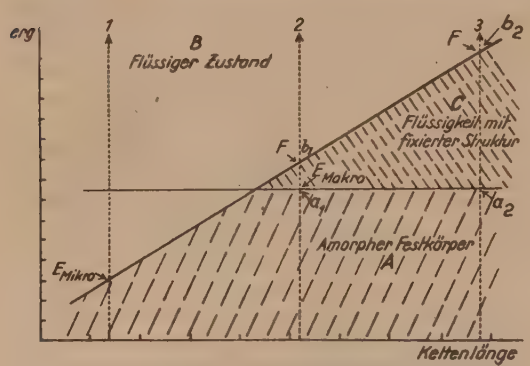


Fig. 10. Zustandsgebiete bei makromolekularen Stoffen.
E_{Mikro} = Einfriertemperatur der Mikromoleküle
E_{Makro} = Einfriertemperatur der Makromolekülkettenglieder
F = Fließtemperatur

deren Ursachen in den vorangehenden Abschnitten besprochen wurde.

2. Der flüssige Zustand (in Fig. 10 das Gebiet B) erlaubt Mikro- und Makromolekülen einen mühelosen Ortswechsel[14]). Die Relaxationszeit der Struktur ist daher gering. Die thermische Anregung der Mikro- oder Makromoleküle ist so groß, daß zwischen- und innermolekulare Potentialberge Hindernisse geringerer Energiestufen darstellen.

3. Der Zustand „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" (Fig. 10, Gebiet C) hat einen großen Unterschied von zwischen- und innermolekularen Kräften zur Voraussetzung[15]). Alle hochelastischen Eigenschaften mit momentaner Rückfederung sind nur im Gebiet C vorhanden, wo die Beweglichkeit der Kettenglieder gegeneinander groß ist, während die Makromoleküle als Ganzes noch festliegen. Die Struktur der monomeren Reste ist innerhalb großer Bereiche „fixiert", während ihre Beweglichkeit im kleinen möglich ist.

Der eigentliche Sinn der schematischen Fig. 10 ist die Klarlegung der Kettenlängenabhängigkeit der thermischen Eigenschaften von Makromolekülen. Es möge daher versucht werden, den Inhalt des Schemas an Hand dreier willkürlich herausgegriffener Makromoleküle verschiedener Kettenlängen zu schildern, insbesondere die Änderung ihres Aggregatzustandes beim Erhitzen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Energiezunahme des Stoffes bei Erhitzung, wobei also die kinetische Energie der Temperaturbewegung der in der Figur angedeuteten potentiellen Energie gleichzusetzen ist.

Ein mikromolekularer Stoff geringster Kettenlänge (die gestrichelte Linie 1) befinde sich bei niedriger Temperatur im Zustand des amorphen Festkörpers A. Nimmt seine Energie infolge der Erhitzung zu, dann wird die Grenze der zwischenmolekularen Kräfte erreicht, die kleinen Moleküle können die Potentialschwellenwerte zum Platzwechsel überwinden, aus dem amorphen Festkörper ist die normale Flüssigkeit B geworden. Das Übergangsgebiet, also der Erweichungspunkt des amorphen Körpers, ist die Einfriertemperatur E, Mikromoleküle bilden noch die kinetische Einheit und werden als Ganzes oberhalb der Einfriertemperatur beweglich, für diesen Stoff sind daher „makromolekulare Eigenschaften" unmöglich.

Greift man einen Stoff mittlerer Kettenlänge heraus (Linie 2), dann ist im Gebiet des amorphen Festkörpers A ein Unterschied gegenüber dem Verhalten bei mikromolekularer Zerteilung schwer feststellbar. Bei Erhitzung jedoch wird die Grenze der innermolekularen Kräfte a_1 erreicht und daher nach dem vorher Gesagten das Kettenglied beweglich gemacht, der Stoff wird also zur Flüssigkeit mit fixierter Struktur C. Erhöht sich die Temperatur weiter, dann wird bald die Grenze der zwischenmolekularen Kräfte überschritten, da das Makromolekül verhältnismäßig kurz und deshalb die zwischenmolekularen Kräfte noch nicht allzu groß sind. Die Makromoleküle können sich in ihrer gesamten Ausdehnung bewegen, der Stoff ist zur normalen Flüssigkeit B geworden. a_1 kennzeichnet die Lage der Einfriertemperatur, b_1 die Lage der sogenannten „Fließtemperatur", bei welcher der Stoff äußerlich zu fließen beginnt[16]).

Die Strecke a_1—b_1 ist ein Maß für die Ausdehnung jenes Temperaturgebietes, in welchem der makromolekulare Stoff als Flüssigkeit mit fixierter Struktur vorliegt. Bei mittleren Kettenlängen ist das Gebiet klein, sie besitzen nur kurz unterhalb ihrer Fließtemperatur ein Temperaturgebiet mit „makromolekularen" Eigenschaften.

Ein makromolekularer Stoff hoher Kettenlänge verkörpert schließlich in deutlicher Form

[14]) Ortswechsel von Makromolekülen bezeichnet W. Kuhn als „makrobrownsche Bewegung". Z. physik. Chem. Abt. B 42, 1 (1939).

[15]) In Fig. 10 ist rein schematisch betrachtet die Länge der Strecke a—b ein Maß für die Größe dieses Zustandsgebietes.

[16]) Die Fließtemperatur ist hier so definiert, daß bei ihr das Makromolekül in seiner gesamten Ausdehnung Platzwechsel vornehmen kann. Um den festen Körper gegen die Flüssigkeit abzugrenzen, definiert Houwink die Fließgrenze auf Grund rheologischer Überlegungen. Vgl. The Yield Value in Second Report on Viscosity and Plasticity.

die Bedeutung des Verhältnisses von inner- zu zwischenmolekularen Kräften auf die thermischen Eigenschaften (Linie 3). Bei tiefen Temperaturen sind seine Eigenschaften denen der Vorgänger ziemlich gleich. Bei Erhitzung wird wie im vorigen Beispiel zuerst die Grenze der innermolekularen Kräfte a_2 erreicht, die Einfriertemperatur bei a_2 gleicht derjenigen von a_1, wie es die Erfahrung auch tatsächlich lehrt. Die Kettenglieder werden beweglich, diese bilden die kinetische Einheit. Der Stoff wird zur Flüssigkeit mit fixierter Struktur. Der Temperaturbereich des Zustandes C ist aber jetzt erheblich vergrößert worden, gekennzeichnet durch die Länge des Temperaturabstandes a_2—b_2, welcher gleichzeitig ein Maß für die Güte der „Fixierung der Struktur" bildet, denn je schwerer das Makromolekül als Ganzes zu bewegen ist, um so größer ist die reversible Elastizität bei innerer Beweglichkeit oberhalb der Einfriertemperatur, wenn plastisches Fließen als irreversible Verformung in starkem Maße ausgeschaltet ist. Liegt die Grenze der zwischenmolekularen Kräfte b_2 (die Fließtemperatur) nicht allzu hoch, dann kann durch thermische Anregung noch das normale Flüssigkeitsgebiet B erreicht, der Stoff „geschmolzen" werden, liegt b_2 jedoch sehr hoch, dann wird vorher durch Zersetzung der Stoff zerstört[17]).

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, sämtliche makromolekularen Stoffe in Hauptgruppen einzuteilen, um die Kennzeichnung ihrer Eigenschaften, insbesondere die Abwandlung derselben zu erleichtern.

V. Die Einteilung der makromolekularen Stoffe nach ihren thermischen Eigenschaften.

Eine Einteilung der makromolekularen Stoffe ist nach verschiedenen Gesichtspunkten möglich. Es liegt nahe, diejenigen Eigenschaften als zur Systematisierung charakteristisch herauszunehmen, welche beim später geplanten Verwendungszweck ausschlaggebend sind. Eine rein zweckmäßige Einteilung wäre dann z. B. die nach der elektrischen Leitfähigkeit oder nach der hohen Elastizität. Merkmale allgemeiner Natur unterscheiden die Makromoleküle nach ihrem Aufbau, ob sie lange Ketten oder verzweigte Moleküle sind, und nach ihrer Fähigkeit, kolloide Lösungen zu bilden, in hemi- und eukolloide Stoffe[18]). Es soll jetzt eine Einteilung versucht werden ebenfalls von ganz allgemeiner Natur, die auf die Unterschiede der molekularen Kraftwirkungen bei den einzelnen makromolekularen Stoffen aufgebaut ist. Das Ergebnis sei vorweg genommen und die drei Hauptgruppen genannt, die sich bei vorläufig genauer Betrachtung mit allergeringstem Zwange in ein System bringen lassen:

1. die kautschukartigen Polymeren,
2. die Thermoplaste,
3. die thermisch nicht erweichbaren Stoffe.

Bevor die Deutung der einzelnen Gruppeneigenschaften nach den früher vorgebrachten Anschauungen versucht wird, soll bei jeder Gruppe eine ganz knappe Definition der charakterisierenden Eigenschaften des betreffenden Stoffes vorgenommen werden. Man bezeichnet vorläufig als einen kautschukartigen Stoff[19]) einen solchen, der bei Zimmertemperatur möglichst völlig reversibel höchst dehnbar ist. W. Kuhn prägte diese Forderung um: Bei Freiheit der mikro-Brownschen Bewegung muß die makro-Brownsche Bewegung weitgehend verhindert sein, wenn die Vorbedingung der Kautschukelastizität vorhanden sein soll. Das bisher Gesagte birgt hierfür einen weiteren einfachen Hinweis. Freiheit der inneren Makromolekülbeweglichkeit tritt an der innermolekularen Kraftgrenze in Fig. 10 bei a_2 bei der Einfriertemperatur auf, die völlige Freiheit der Makromolekülbeweglichkeit bei b_2, also der sogenannten technischen Fließtemperatur, nach Überwindung der zwischenmolekularen Potentialschwellen. Damit die innere Beweglichkeit bei Zimmertemperatur voll vorhanden ist, muß a sehr tief liegen d. h. die innermolekularen Kräfte dürfen nur ganz schwach sein. Von der zweiten Grenze der Fließtemperatur kann gesagt werden, daß sie möglichst hoch liegen soll, um das unerwünschte Fließen zu vermeiden. Ein Schema in Fig. 11 zeigt die Forderung anschaulich aufgezeichnet, so daß weitere Fragen diesem Bild entnommen werden können. Zur experimentellen Prüfung wurden einige der wichtigsten synthetischen Kautschukarten auf die Lage der inner-

[17]) Die Bedeutung der Kettenlänge tritt im obigen Schema klar hervor. Für die technische Anwendung wären also größte Kettenlängen das Ideal zur Erreichung von „makromolekularen Eigenschaften". Jedoch werden dann die zwischenmolekularen Kräfte so groß, daß ein plastisches Fließen der Makromoleküle in den bei der Verarbeitung zur Verfügung stehenden Zeiten nicht mehr stattfinden kann, weswegen eine gewisse mittlere Kettenlänge das „eutechnische Gebiet" darstellt. Staudinger hat im Hinblick auf die Spinnfähigkeit von Zellulosen diesen Begriff geprägt, der auch auf die oben geschilderten Zusammenhänge gut anwendbar ist.

[18]) Staudinger, Die hochmolekul. organ. Verbindungen (Berlin 1932). Allerdings wird der Ausdruck „eukolloid" im Schrifttum leider in sehr verschiedenem Sinne gebraucht; vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).

[19]) Es sollen nur die organischen makromolekularen Stoffe Berücksichtigung finden.

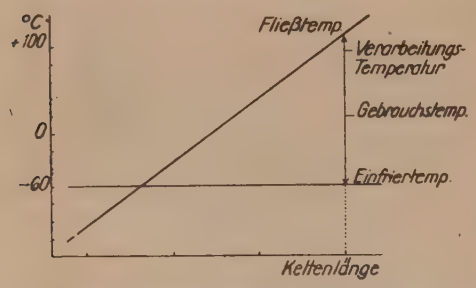


Fig. 11. Kettenlängenabhängigkeit von zwischen- und innermolekularen Kräften bei **kautschukartigen** Makromolekülen.

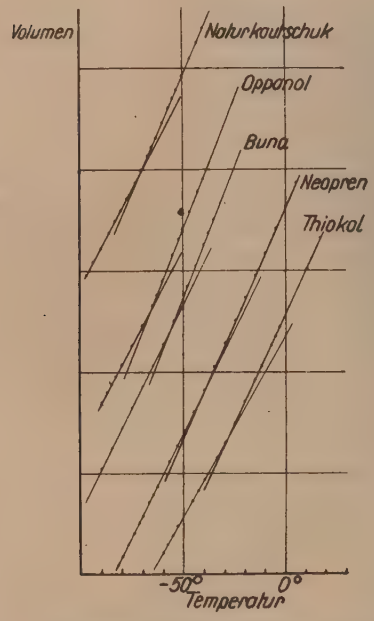


Fig. 12. *V/T*-Kurven von synthetischen Kautschukstoffen.

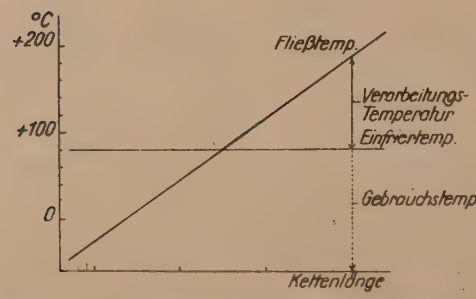


Fig. 13. Kettenlängenabhängigkeit von zwischen- und innermolekularen Kräften bei **thermoplastischen Makromolekülen.**

molekularen Kraftgrenze *a* untersucht; wie Fig. 12 zeigt, liegt in der Tat die Einfriertemperatur, ihr Charakteristikum, bei allen hervorragend kautschukelastischen Stoffen, wie Buna, Neopren und Oppanol, äußerst tief bei — 60° C, beim weniger gut elastischen Thiokol dagegen schon etwas höher bei — 40°. Die tiefe Lage der Einfriertemperatur erklärt auch, warum beim Kautschuk das Auftreten dieser innermolekularen Kraftgrenze bislang unbekannt war.

Die zweite Gruppe umfaßt makromolekulare Stoffe, die durch Temperaturerhöhung plastisch verformbar werden. Zur Verformbarkeit eines Makromoleküls gehört dessen innere Beweglichkeit, nach deren Unterbindung es wieder erstarrt. Es wurde die Grenze der innermolekularen Kräfte *a*, die Einfriertemperatur, als Kennzeichen für die Höhe der innermolekularen Hemmung angesehen. Diese liegt daher bei Thermoplasten bedeutend höher als bei den kautschukartigen Polymeren, wie etwa Fig. 13 schematisch angibt. Die Thermoplaste befinden sich bei der Gebrauchstemperatur unterhalb *a*, der Grenze der innermolekularen Kräfte, ihre Makromoleküle sind starr. Zur Verarbeitung werden sie über diese Grenze erhitzt, sie werden innerlich beweglich. Aus dem Festkörperzustand im Zustandsgebiet *A* der Fig. 10 kommen sie in das Gebiet der Flüssigkeit mit fixierter Struktur *C*, wo sie durch mechanische Beanspruchung die gewünschte Form erhalten. Erhitzt man sie zu hoch über die Fließtemperatur *b*, dann werden die Makromoleküle als Ganzes beweglich, der makromolekulare Stoff wird zur normalen Flüssigkeit. Bei Thermoplasten ist solch eine starke Erhitzung unerwünscht, weil dadurch der Stoff bei der Bearbeitung auseinanderläuft. Kühlt man die verformten Stoffe wieder unter die Einfriertemperatur ab, dann befinden sie sich im Zustand des festen amorphen Körpers und werden in dieser Form gebraucht. Eine wichtige Erkenntnis vermittelt noch der Vergleich von Fig. 11 und 13. Das Temperaturgebiet *a*—*b* wird bei den Thermoplasten bedeutend enger, d. h. sie befinden sich nur in einem kleineren Temperaturbereich im Zustand der Flüssigkeit mit fixierter Struktur, ihre Makromoleküle sind oberhalb *a* nicht mehr so stark fixiert wie bei kautschukartigen Polymeren. Das bedingt bei Dehnungsvorgängen plastisches Fließen, die Verformung ist nicht mehr völlig reversibel, Thermoplaste können daher keine ideale Kautschukelastizität besitzen.

Die letzte Gruppe der thermisch nicht erweichbaren Stoffe erleichtert die Deutung ihrer Eigenschaften durch den Befund: thermisch

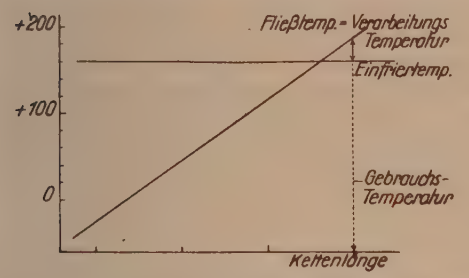


Fig. 14. Kettenlängenabhängigkeit von **thermisch nicht erweichbaren** Stoffen.

nicht erweichbar. Weich oder innerlich beweglich sind Makromoleküle nur im Zustand der Flüssigkeit mit fixierter Struktur *C*, dieses Gebiet sollte daher bei diesen Stoffen entweder sehr klein oder gar nicht erreichbar sein. Fig. 14 verdeutlicht die Zusammenhänge: Die Lage der innermolekularen Kraftgrenze *a* und damit die Einfriertemperatur liegt sehr hoch[20]), schon in der Nähe der Fließtemperatur. Das Zustandsgebiet der Flüssigkeit mit fixierter Struktur (gemessen durch den Abstand *a—b*) ist verschwindend gering. Wenn man diese Stoffe überhaupt ohne Zersetzung so hoch erhitzen kann, dann werden sie schmelzen, ohne fühlbar plastisch elastisch zu werden; fühlbar, d. h., das Temperaturintervall dieser Eigenschaften ist zu klein. Wenn die Grenze der zwischenmolekularen Kräfte *b*, die Fließtemperatur nicht allzu hoch liegt, dann können die Stoffe auch im Schmelzfluß verarbeitet werden (Polyamide). Anderenfalls müssen die zwischenmolekularen Kräfte durch Zufügen von weichmachenden Mikromolekülen herabgesetzt werden, etwa durch Quellung bei der Zellulose.

Das Verhältnis von zwischen- und innermolekularen Kräften bestimmt also die Eigenschaften des makromolekularen Stoffes, ihr Ursprung und besonders ihre Abwandlungsmöglichkeiten sollen daher im zweiten Teil der Arbeit besprochen werden.

2. Teil:

Über die Abwandlungen der thermischen Eigenschaften makromolekularer Stoffe.

I. Über innere Weichmachung.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Abhängigkeit der makromolekularen Eigenschaften von der Größe der inner- und zwischenmolekularen Kräfte zu beschreiben. Im zweiten Teil werden die Ursachen der Kraftwirkungen und ihre Abwandlungen erörtert. Es ist das ein bislang erstmaliger Versuch[21]), weshalb er in dieser Arbeit auf die Polymeren mit reiner Kohlenstoffkette beschränkt bleiben soll, immerhin ist die Ausdehnung der Überlegungen auch auf N- oder C-Brücken-haltige Polymere nicht allzu schwierig.

Die Kohlenstoffkette eines Makromoleküls ist sehr lang und festgelegt. Träger der Bewegungsenergie sind vor allem die H-Atome und die Seitengruppen der monomeren Reste[22]). Diese könnten beliebig gegeneinander bewegt werden, wenn nicht innermolekulare van der Waalssche Kräfte bestünden. Dadurch treten Energieunterschiede bei wechselnder Orientierung während der Schwingungsbewegung ein, die zu stabilen Lagen kleinster potentieller Energie führen und das Atom oder die Atomgruppe in diesem potentiellen Minimum zu halten versuchen. Leider ist man heute noch nicht in der Lage, die Tiefe und Lage der Potentialmulden bei Hochpolymeren quantitativ zu berechnen; als vorläufiges Ergebnis von Versuchen in dieser Richtung sei mitgeteilt, daß die Tiefe der Potentialmulde beim kautschukartigen Makromolekül, aus Einfriermessungen geschätzt, etwa die gleiche Größenordnung wie die von Kirkwood für CH_3-Gruppen angegebene, besitzt. Es ist aber noch nicht an der Zeit, Genaueres daraus zu folgern, bis weitere quantitative Rückschlüsse vorliegen.

Führt man die gegenseitige Behinderung der Kettenglieder auf elektrostatische Kräfte zurück, dann ist die Stärke und Lage der Dipole für den Grad der Bewegungshemmung ausschlaggebend. Das Problem der Abwandlung der physikalischen Eigenschaften besteht dann hauptsächlich in der Änderung der elektrischen Kräfte der Seitengruppen.

Polyvinylchlorid besitzt als Seitengruppe das stark polare Chloratom. Die Behinderung ist infolge der gegenseitigen Abstoßung groß, die Minima der potentiellen Energie sehr scharf und damit die thermische Anregungsmöglichkeit sehr erschwert, was man experimentell aus der hohen

[20]) Eine scheinbare Erhöhung der innermolekularen Kräfte tritt auch dann ein, wenn die monomeren Reste aus räumlichen Gründen thermisch schwer anregbar sind, wie es bei allen größeren ringförmigen Gebilden der Fall ist.

[21]) Nach Fertigstellung dieses Manuskriptes erschien eine Arbeit von E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942), in welcher ebenfalls Deutungsversuche der Beweglichkeit von Makromolekülen vorgenommen werden. Jedoch werden dort nicht die Überlagerungen von inner- und zwischenmolekularen Kräften behandelt.

[22]) Eine ausgezeichnete Zusammenstellung der monomeren Reste bringt H. Müller in Kolloid-Z. **95**, 162 (1941).

Einfriertemperatur von + 70° feststellt. Chloriert man weiter[23]) und untersucht die Veränderung der Einfriertemperatur mit steigendem Chlorgehalt, dann erhält man das Ergebnis der Tabelle I. Dort ist die Einfriertemperatur der

Tabelle I.

Chlorgehalt des Polyvinylchlorides	Einfrier-temperatur	Erweichungs-temperatur
61,9 Proz.	75°	93°
62,3 Proz.	76°	96°
63,0 Proz.	80°	104°
63,8 Proz.	81°	106°
64,4 Proz.	72°	107°
66,8 Proz.	70°	127°

Stoffe gegen den Chlorgehalt aufgetragen. Die Einfriertemperatur läßt sich nicht auf ganz wenige Grade genau feststellen. Hauptsächlich interessierend ist aber der allgemeine Verlauf der Zahlen, der aus den Angaben klar zu erkennen ist. Zuerst bewirkt die Chlorierung ein Ansteigen der Einfriertemperatur. Die Einführung von weiterem Chlor ergibt dann wieder ein Absinken der Kurve. Zur Deutung sei die Vorstellung von der gegenseitigen Kompensation der Dipole herangezogen: Die Einführung von Chloratomen bedeutet zunächst für die Kettenglieder Verschärfung der gegenseitigen Abstoßung infolge geringer werdender Abstände der Chloratome und damit Erschwerung der inneren Beweglichkeit. Steigt ihre Zahl aber, dann beginnen sie sich gegenseitig zu kompensieren[24]). Die Potentialberge und Täler verlieren an Höhenunterschied, weshalb der Platzwechsel der Kettenglieder wieder etwas mehr erleichtert wird, das steht im Einklang mit dem experimentell gefundenen Absinken der Einfriertemperatur.

Eine innere Beweglichkeitserhöhung tritt auch ein, wenn die Stärke der Dipole herabgesetzt wird. Ersetzt man das Chloratom des Vinylchlorides durch eine Estergruppe, wie z. B. beim Akrylsäuremethylester, dann wird die innermolekulare Behinderung stark herabgesetzt. Die Einfriertemperatur sinkt dementsprechend; ganz extrem geschieht das bei fast momentlosen Gruppen, wie der CH_3-Gruppe im Kautschuk. Hier ist die innermolekulare Behinderung ganz gering, die innere Beweglichkeit sehr hoch. Die Einfriertemperatur liegt deshalb bei diesen Stoffen sehr tief, wie aus der Fig. 12 im ersten Teil der Arbeit ersichtlich bei etwa — 60 bis — 70°.

Kautschukartig hohe Elastizität kann nur bei innerlich frei beweglichen Makromolekülen auftreten[25]). Herabsetzung der innermolekularen Potentialberge durch Umbau der monomeren Reste des Makromoleküles selbst wurde in einer früheren Arbeit als innere Weichmachung bezeichnet[26]).

Die innere Beweglichkeit wurde in den bisher beschriebenen Beispielen durch die Herabsetzung der Dipolstärke der Seitengruppen bestimmt. Eine andere Art der inneren Weichmachung ist die Abstandsänderung der Dipole. Ein Schema möge die Unterschiede der beiden Weichmachungsarten verdeutlichen, es ist in Fig. 15 wiedergegeben. Starke Kreise bedeuten starke Dipole[27]). Dünne Kreise schwache Dipole. Die gegenseitige Beeinflussung sinkt mit wachsender Entfernung stark ab. Praktisch wird diese Art

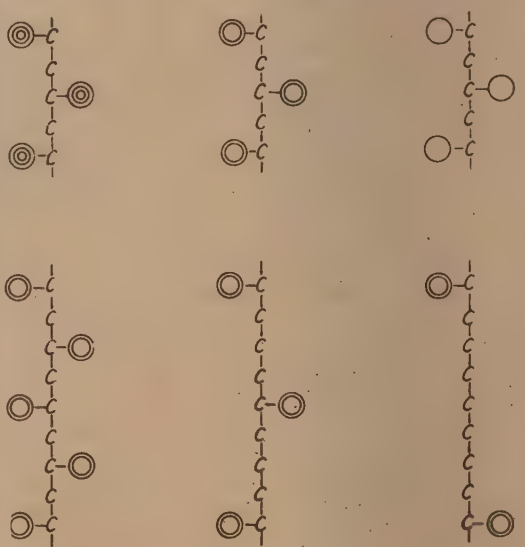


Fig. 15. **Innere Weichmachung.** 1. Kettenglieder mit starkem (3 Kreise), schwächerem (2 Kreise) und sehr schwachem Dipolcharakter (1 Kreis). 2. Abstandsänderung.

[23]) Dem I. G.-Kunststoffwerk Bitterfeld bin ich für die Herstellung der Präparate sehr zu Dank verpflichtet.

[24]) Vgl. das Gesamtmoment von chlorierten Methanderivaten in Tabelle I.

[25]) Quantitative Aussagen über die Orientierungsvorgänge bei kautschukartigen Stoffen bringen vor allem W. Kuhn, Kolloid-Z. 76, 258 (1936), und H. Müller, Kolloid-Z. 95, 138 (1941).

[26]) K. Ueberreiter, Angew. Chem. 53, 247 (1940).

[27]) Sie entsprechen natürlich nicht dem wirklichen Ladungsschwerpunkt, welcher auf das Kohlenstoffatom hin verschoben liegt. Außerdem ist in dem Schema aus Gründen der Vereinfachung die Kohlenstoffkette eben gezeichnet.

der Weichmachung bei der Herstellung von Buna verwirklicht. Die Phenylgruppen des Styrols werden durch Butadien, also elektrisch beinahe neutrale CH_2-Gruppen, voneinander getrennt. Man erzielt eine starke Weichmachung, die innere Beweglichkeitserhöhung läßt sich experimentell am Absinken der Einfriertemperatur prüfen. Fig. 16 zeigt einige Einfrierkurven von Mischpolymerisaten des Styrols mit Butadien, die Ergebnisse sind einer früheren Arbeit entnommen [28, 29]). Das Charakteristikum der inneren Weichmachung ist also die Änderung der Beweglichkeit der Kettenglieder durch Änderung der Substituenten der monomeren Reste oder ihres Abstandes[30]).

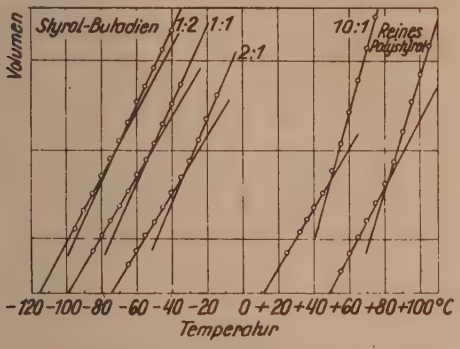


Fig. 16. Innere Weichmachung. Mischpolymerisat Styrol-Butadien. V/T-Kurven.

[28]) K. Ueberreiter, loc. cit. 25.

[29]) Zur Technik der Dilatometrie vgl. K. Ueberreiter, Chem. Technik 15, 5 (1942). Es wurde ein kontinuierliches und ein stationäres Meßverfahren entwickelt.

[30]) Die Zurückführung der Starrheit von Makromolekülen auf die Höhe der innermolekularen Kräfte ist aber nicht bei allen makromolekularen Stoffen anwendbar. Zur Elastizität und Wärmeplastizität gehört das Auftreten von mikrobrownscher Bewegung, d. h. die Kettenglieder müssen sich gegenseitig thermisch behämmern. Das können sie, wie eben gezeigt wurde, nicht, wenn sie sich gegenseitig zu stark elektrisch behindern. Ihre „thermische Hämmerbewegung" wird aber auch dann schwer anregbar sein, wenn die monomeren Reste selbst, wie etwa bei den Zellulosestoffen, große ringförmige Gebilde sind. Die Größe der monomeren Reste bewirkt eine weitgehende sterische Behinderung, und es genügen verhältnismäßig geringe Kräfte elektrischer Natur, die Anregung auf das äußerste zu erschweren. Aus Gründen theoretischer Überlegung, die später veröffentlicht werden sollen, haben diese Stoffe außerdem einen besonders geringen Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten des festen und flüssigen Zustandes. Besonders bei Zellulosederivaten wird die bei einfachen Kohlenstoffketten so leicht definierbare Einfriertemperatur im Schnittpunkt der Ausdehnungsgeraden sehr erschwert und schlecht reproduzierbar gemacht. Daß sie auch bei Zellulosederivaten gefunden werden können, wurde in einer früheren Arbeit bewiesen, jedoch fehlt dort leider die Prüfung der Abhängigkeit von der Kettenlänge zur Feststellung der kinetischen Einheit, deren Bedeutung erst in dieser Arbeit begründet wurde.

[31]) Die Wirkung lockerer und dichter Vernetzung auf Orientierungsvorgänge wird von O. Kratky und H. Müller, loc. cit. 13 und 25, mathematisch und anschaulich beschrieben. Zum Studium der Vernetzungsreaktion sei besonders auf die Arbeiten von Zincke verwiesen.

[32]) K. Ueberreiter, loc. cit. 2.

II. Die Änderung der inneren Beweglichkeit durch Vernetzungsreaktionen.

Der Chemismus von Vernetzungsreaktionen makromolekularer Stoffe ist einigermaßen geklärt, auch bietet die Beeinflussung von Fließvorgängen durch die Hauptvalenzbrückenbildung keine besonderen Schwierigkeiten der Deutung[31]). Hingegen stehen die Fragen über eine Veränderung der Beweglichkeit der monomeren Reste noch ziemlich offen. In einer früheren Arbeit wurde erstmalig der experimentelle Einfluß von dreidimensionaler Verknüpfung auf die Makromolekülbeweglichkeit am System Styrol—Divinylbenzol und am vulkanisierten Kautschuk untersucht[32]). Es ergab sich ein Ansteigen der Einfriertemperatur mit zunehmender Vernetzung unter gleichzeitiger Abschwächung der Einfriererscheinungen, was auf steigende Blockierung der Beweglichkeit der Kettenglieder zurückgeführt wurde, ohne daß genaue Gründe für diese „Blockierung" angegeben wurden, da zur Zeit noch nichts darüber bekannt ist. Im folgenden soll daher der Versuch einer genaueren Analyse dieser Befunde versucht werden. Eine Anregung dazu ergab die eigentlich erstaunliche Tatsache, daß Vernetzung durchaus nicht immer die Beweglichkeit des gesamten Systemes herabsetzt. Ganz im Gegenteil wird z. B. durch Vernetzung von Styrol mit Butadien eine innere Beweglichkeitserhöhung des Moleküls erreicht. Andere Vernetzungsreaktionen ändern die innere Beweglichkeit überhaupt nicht, wie am stark zyklisierten Buna im Gegensatz zum nichtzyklisierten im Verlauf dieser Arbeit gefunden wurde. Fig. 17 zeigt die V/T-Kurven von vernetzten Stoffen, welche als besonders treffende Beispiele dienen können. Es handelt sich um Styrol, welches mit p-Divinylbenzol vernetzt wurde, um vulkanisierten Kautschuk, das System Styrol—Butadien und einen durch thermische Behandlung stark zyklisierten Buna (geprüft an Plastizitätsmessungen).

Um die Schilderung des Gedankenganges etwas zu vereinfachen, seien schematische Abbildungen zu Hilfe genommen, wie sie in den Fig. 18 bis 21 dargestellt sind. Fig. 19 entspricht

schematisch den Verhältnissen des zyklisierten Buna, dessen Einfriertemperatur in Fig. 17 ablesbar ist. Fig. 18 bezieht sich auf die Vernetzung von Styrol mit p-Divinylbenzol, Fig. 20 versinnbildlicht die Vulkanisation des Kautschuks und Fig. 21 gibt einen Begriff vom Aufbau des Mischpolymerisates Styrol—Butadien.

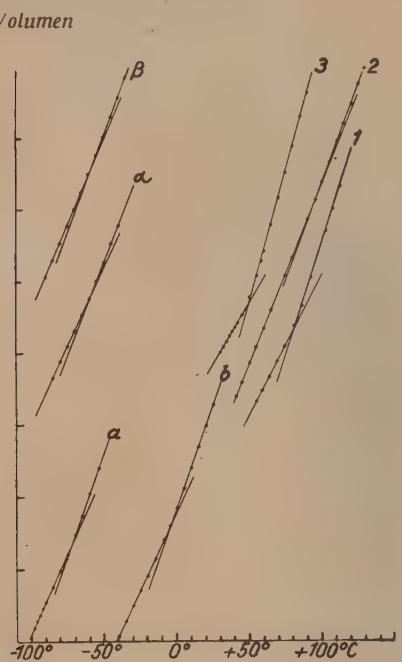


Fig. 17. V/T-Kurven von vernetzten Makromolekülen. Normaler (α) und zyklisierter (β) Buna. Reiner Naturkautschuk (a), derselbe mit 25 Proz. Schwefel vulkanisiert (b). Reines Styrol (1) mit p-Divinylbenzol (2) und mit Butadien (3) vernetzt.

Die Fig. 18 und 19 haben ein wichtiges gemeinsames Merkmal: Die Stärke ihrer Kettenglieddipole wird durch die Vernetzungsreaktion nicht verändert. Die in den Fig. 18a und 19a noch frei beweglichen Seitengruppen 1 bis 3 zweier benachbarter Kettenglieder sind durch eine Hauptvalenzbrücke miteinander verknüpft worden (Fig. 18b und 19b), während die Gruppe 2 noch frei beweglich geblieben ist. Die Einfriertemperatur verschiebt sich beim System Styrol-p-Divinylbenzol zu höheren Temperaturen, wie aus Fig. 17 ablesbar ist. Die Deutung kann an das bisher Gesagte anknüpfen. Die Beweglichkeit der Kettenglieder hängt von der Stärke der Dipole, in unserem Beispiel (Fig. 18 und 19) von der Stärke der Gruppen 1 bis 3 ab. Im Styrol liegen verhältnismäßig stark polare Gruppen vor, die sich in ausgeprägte Minima der potentiellen Energie zu drängen suchen. Mit steigender Temperaturbewegung werden die Potentialmulden immer flacher, bis schließlich im Einfriergebiet bei Erwärmung die Kettenglieder ihre völlige Bewegungsfreiheit erlangen, wenn ihre thermische Energie zur Überwindung der Potentialmulden ausreicht[33]). Die vernetzende Wirkung von p-Divinylbenzol bewirkt nun nichts anderes, als daß z. B. in Fig. 18b die früher ungebundenen Gruppen 1 und 3 (Fig. 18a) durch Hauptvalenzbrücken mit einem Nachbarmolekül verknüpft werden. Für thermische Anregung fallen diese Gruppen künftig weg, da sie durch die Brücke in ihrer Bewegungsmöglichkeit völlig blockiert sind[34]). Die durch die Gruppen 1 und 3 erzeugten

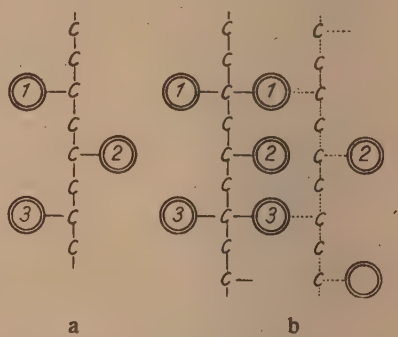


Fig. 18. Schema eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols. Die in Fig. a noch frei beweglichen Gruppen 1 und 3 sind in Fig. b durch Hauptvalenzbindung mit einem anderen Makromolekül festgelegt.

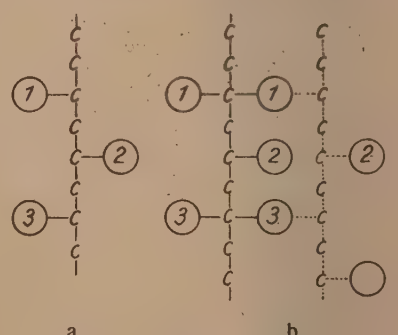


Fig. 19. Schema eines zyklisierten Bunas. Die Festlegung der Gruppe 1 und 3 in Fig. b hindert die Gruppe 2 nicht, da 1 und 3 schwache Dipole sind.

[33]) Gemeint sind in diesem Falle die Potentialmulden der innermolekularen Kräfte, die sich bei Bewegung eines Kettengliedes gegen seine Nachbarn ergeben.

[34]) Experimentell feststellbar an zunehmender Schwächung der Einfriererscheinungen, z. B. der Abnahme des Unterschiedes der Ausdehnungsvermögen fest/flüssig auf der V/T-Kurve.

Minima der potentiellen Energie bleiben also auch bei Temperaturerhöhungen in voller Schärfe bestehen, weil infolge Fehlens der thermischen Hämmerbewegung eine Verflachung der Potentialmulden nicht eintreten kann. Die noch frei beweglichen Kettenglieder mit ihren Gruppen (in Fig. 18 und 19 die Gruppe 2) müssen daher im vernetzten Produkt einen höheren Potentialwert überwinden als im nicht vernetzten, ihrer schwereren thermischen Anregung entsprechend steigt die Einfriertemperatur. Es steht zu erwarten, daß zur fühlbaren Erschwerung dieser Anregung erst einmal eine ganze Reihe von polaren Gruppen festgelegt werden muß, auch wird im ganzen die festlegende Wirkung nicht übermäßig hoch sein. Experimentell wird diese Aussage bestens bestätigt: Beim Aufbau von Makromolekülen durch Polymerisieren oder Kondensieren steigen allgemein die Einfriertemperaturen um etwa 200° (desgleichen die Schmelzpunkte). Während sie bei der später erfolgenden Vernetzungsreaktion nur noch um geringe Beträge, beim soeben besprochenen Mischpolymerisat Styrol—p-Divinylbenzol um etwa 20° steigen.

Das soeben dargelegte bietet sofort einen guten Anschluß an die Erklärung des in Fig. 19 gezeigten Schemas des zyklisierten Buna. Bei diesem Körper liegt die Einfriertemperatur äußerst tief (— 70° C) (Fig. 12 und 17). Das bedeutet nach der in dieser Arbeit begründeten Anschauung eine geringe Bewegungshinderung der Kettenglieder infolge äußerst schwacher oder kaum vorhandener Dipolkräfte. Dementsprechend sind die Potentialmulden, welche man in Abhängigkeit von der gegenseitigen Orientierung der Kettenglieder feststellen kann, nicht sehr tief. Die thermische Anregung gelingt daher schon bei tiefsten Temperaturen. Ein Festhalten der Gruppen 1 bis 3 in Fig. 19 kann daher keinerlei Rückwirkung auf die Beweglichkeit der noch frei gebliebenen Nachbargruppen 2 erwarten lassen, was sich in der Tat experimentell am Gleichbleiben der Einfriertemperatur im zyklisierten Buna (Fig. 17) bestätigt. Für den Ortswechsel der Makromoleküle, die Dehnbarkeit, Plastizität usw. spielen die Hauptvalenzbrücken natürlich eine große Rolle und verändern die Eigenschaften des Stoffes bedeutend, trotzdem die innere Beweglichkeit des gesamten Netzes hierdurch nicht verändert wird.

Die in Fig. 20 und 21 schematisch dargestellten Makromoleküle vulkanisierten Kautschuks und des Mischpolymerisates Styrol—Butadien unterscheiden sich von den vorigen durch die Änderung der elektrischen Kräfte der Seitengruppe bei der Vernetzung. Die Vulkanisation des

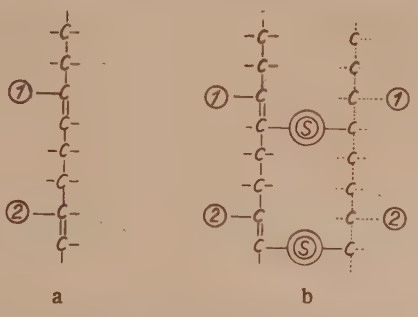


Fig. 20. Schema der Kautschukvulkanisation. Die polaren S-Atome halten die Gruppen 1 und 2, die in Fig. a leicht beweglich sind, in tiefen Potentialmulden fest. Fig. b.

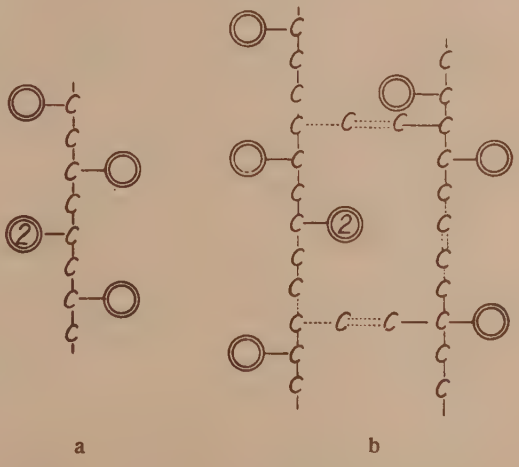


Fig. 21. Schema der Vernetzung von Styrol mit Butadien. Die in nicht vernetztem Stoff scharf festgehaltene Gruppe 2 in Fig. a wird durch Abstandsvergrößerung ihrer polaren Nachbarn beweglicher (b).

Kautschuks (Schema 20) fügt zu den dipollosen CH_3-Gruppen oder H-Atomen (Fig. 20a) die stark polaren S-Atome hinzu (Fig. 20b), die außerdem noch als zweiseitig verknüpfte Brücken thermisch nicht anregbar sind, weswegen nach dem Deutungsversuch dieser Arbeit besonders stark ausgeprägte Minmia der potentiellen Energie entstehen. Dadurch wird wiederum die Bewegungsmöglichkeit der freien Gruppen (im Schema 20 Gruppe 1 und 2) bedeutend erschwert.

Prüft man die Änderung der Einfriertemperatur, dann ergibt sich in der Tat mit steigendem Vulkanisationsgrad ein beachtlicher Anstieg der Einfriertemperatur (Fig. 17), eine erfreuliche Bestätigung der Voraussetzung. Der Anstieg der Einfriertemperatur ist bei der Vulkanisation auch ganz beachtlich von minus 65 auf 0° C, bei

25 Proz. Schwefelgehalt. Die innermolekularen Kräfte nehmen jetzt durch die Einführung starker Dipole kräftig zu, während bei den vorher beschriebenen Beispielen nur bereits vorhandene Dipole mechanisch festgehalten wurden. Die Verknüpfung von Makromolekülen durch Hauptvalenzbrückenbildung muß also beim Kautschuk, wo polare S-Brücken eingeführt werden, durch eine zunehmende Hemmung der Kettengliedbeweglichkeit erkauft werden. Ein völlig idealer Kautschuk wäre dann hergestellt, wenn eine Hauptvalenzbrückenbildung nach erfolgter mechanischer Bearbeitung durch die dipollosen Brücken geschehen könnte, welche die innermolekularen Kräfte nicht heraufsetzen, so daß die innere Beweglichkeit völlig erhalten bleibt.

Fig. 17 zeigt u. a. die V/T-Kurven eines durch Zusatz von Butadien schwach vernetzten Styrol—Butadien-Mischpolymerisates. Auf den ersten Blick scheint das starke Absinken der Einfriertemperatur trotz teilweiser Vernetzung der Produkte mit der in einer früheren Arbeit vorgetragenen Anschauung[35]) unvereinbar. Doch bietet die an den vorigen Beispielen erprobte Anschauung jetzt eine gute Deutungsmöglichkeit: Wie Fig. 21 b schematisch zeigt, werden durch die Vernetzung von Polystyrol-Makromolekülen durch Butadien die stark polaren Gruppen des Styrols voneinander entfernt und durch dipollose CH_2-Gruppen ersetzt. Das bedeutet aber nichts anderes als innere Weichmachung; die vorher in einem scharfen Minimum der potentiellen innermolekularen Energie festgehaltene Gruppe 2 in Fig. 21 a z. B. ist durch Austausch mit unpolaren Gruppen (in Fig. 21 b) trotz deren Hauptvalenzverknüpfung bedeutend leichter beweglich geworden, da keine bewegungshemmenden Kräfte elektrostatischer Natur in nächster Nähe mehr vorhanden sind. Die Stärke der Beweglichkeitserhöhung nimmt mit steigender Vernetzung durch schwache CH_2-Gruppen zu. Experimentell wurde das bewiesen durch die Herabsetzung der Einfriertemperatur (Fig. 17), welche die erleichterte thermische Anregbarkeit der Kettenglieder aufzeigt.

Damit erscheint die Tragfähigkeit der Deutung an Hand der vier hauptsächlich vorkommenden Beispiele bestätigt, ihr Ausbau auch auf andere Systeme ist in jeder Weise erfolgversprechend.

III. Über die äußere Weichmachung.

Aus der Zurückführung der Änderung physikalischer Eigenschaften von Makromolekülen auf die Umgestaltung der die innermolekularen Kräfte bestimmenden Momente von Substituenten läßt sich leicht eine weitere Möglichkeit ableiten, die sogenannte äußere Weichmachung. Bei der Chlorierung des Polyvinylchlorides durch gegenseitige allmähliche Kompensierung von Dipolmomenten wird eine Herabsetzung der behindernden Kräfte und dadurch größere Beweglichkeit der Kettenglieder erreicht. Der Gedanke liegt nahe, die kompensierenden Dipole nicht gleich so fest wie etwa durch Chlorsubstitution einzuführen, sondern sie nur lose beizumischen. Es müßten also Mikromoleküle mit Dipolcharakter sein, wenn die innere Beweglichkeit der Makromoleküle erhöht und damit die Verbesserung der elastischen Eigenschaften erzielt werden soll. Daß tatsächlich der Dipolcharakter zur äußeren Weichmachung erforderlich ist, zeigt an einem einzigen Beispiel Tabelle II, diesem lassen sich beliebig viele hinzufügen. Beim Methan und Tetrachlorkohlenstoff, deren Momente gleich Null sind, können keine Lösungseigenschaften festgestellt werden, während die übrigen Stoffe ihrem Moment entsprechend gute Löser sind[36]). Geht man daraufhin bei makromolekularen Stoffen die handelsüblichen Weichmacher durch, dann kann man durchweg den Dipolcharakter der Flüssigkeiten feststellen. Jeder monomere Rest trägt nun eine besondere Eigenart, d. h. eine spezifische elektrische Ladung, weshalb zu seiner Kompensation ebenfalls ein bestimmter, das Moment kompensierender Dipol benötigt wird[37]).

Tabelle II. Dipolmoment und Weichmachung.

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
$\mu \cdot 10^{18}$	0	1,85	1,57	1,05	0
	Nichtlöser				Nichtlöser

Unter einem äußeren Weichmacher soll daher nur eine Flüssigkeit verstanden werden, die auf Grund zwischenmolekularer Kraftentfaltung von der Oberfläche des Makromoleküls absorbiert wird und eine Solvathülle bildet. Zum Unterschied hiervon gibt es die „kinetischen Eindringlinge". Mikromoleküle einer Flüssigkeit können infolge ihrer thermischen Temperaturbewegung allmählich in den Makromolekülverband eindrin-

[35]) K. Ueberreiter, loc. cit. 25.

[36]) Natürlich spielt für die Praxis die Lage des Siedepunktes noch eine ausschlaggebende Rolle, bei allzu großer Flüchtigkeit ist an eine technische Auswertung nicht zu denken.

[37]) Empirisch ist das längst bekannt, manche Weichmacher „vertragen" sich mit dem einen makromolekularen Stoff, während sie beim anderen völlig unwirksam sind.

gen, ohne mit ihm in irgendeine besonders geartete Wechselwirkung zu treten. Im Anschluß an J. Behre, der Flüssigkeitszusätze, die keine elastizitätsverbessernden Eigenschaften aufweisen, als „Verteiler" bezeichnet, mögen diese inaktiven Stoffe in gleicher Weise benannt werden. Da ein Verteiler nicht adsorptiv am Makromolekül festliegt, wird er bei längerer Lagerung natürlich auf demselben Weg, wie er eindrang, allmählich ausgeschwitzt werden, wenn nicht irgendeine aktive Flüssigkeit angewendet wird, die ihrerseits den Verteiler festhält.

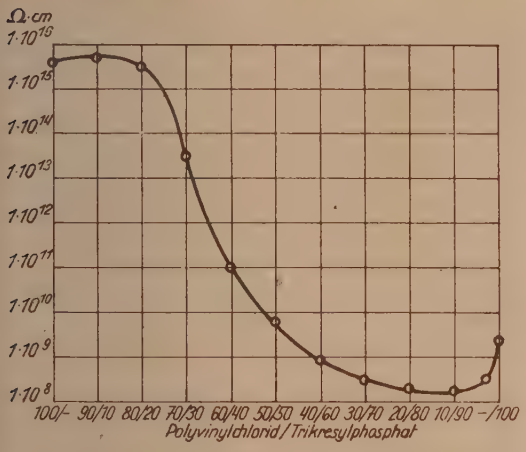


Fig. 22. Spez. Widerstand weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Gemessen von Wurstlin (37) bei 20° C.)

Die Deutung der Wirkung eines echten Weichmachers durch Bindung auf der Oberfläche des Makromoleküls bringt eine weitere Folgerung mit sich, die an Hand von Messungen des elektrischen Widerstandes aufgezeigt werden soll. Fig. 22 zeigt die Veränderung des spezifischen Widerstandes von Polyvinylchlorid mit steigendem Weichmachergehalt[38]). Trotz des auf den ersten Blick merkwürdigen Verlaufes der Kurve bestehen gewisse Deutungsmöglichkeiten: Eine größere Menge von Weichmachermolekülen wird angelagert, der spezifische Widerstand bleibt jedoch erhalten, da die durch Ionenleitfähigkeit den Widerstand eigentlich herabsetzenden Weichmachermoleküle auf dem Makromolekül festsitzen. Erhöht man ihre Zahl, dann tritt nach Absättigung des Makromoleküls ein sehr starkes Absinken des Widerstandes ein, entsprechend der Zunahme der Ionen des Weichmachers. Wie ist aber das Wiederansteigen des Widerstandes erklärbar? Man bedenke, daß nach Maxwell eine Geschwindigkeitsverteilung bei den Molekülen des Weichmachers vorliegt. Es werden „kalte" Moleküle, also solche mit geringer kinetischer Energie, assoziieren können, während die „heißeren", kraft ihrer größeren thermischen Energie, beweglicher sind und die höheren Potentialberge an der Oberfläche des Makromoleküls zum Platzwechsel in die Flüssigkeit überwinden können. In den großen Lücken des von den Makromolekülen gebildeten Gerüstes befinden sich die heißen Weichmachermoleküle und können bei Anlegung eines elektrischen Feldes mühelos ihren Platz wechseln. Die kalten kleben auf den Makromolekülen und können nur auf deren Oberfläche den Platz wechseln[39]). Die heißen Weichmachermoleküle besitzen daher in den Makromolekülllücken eine große Bewegungsfreiheit. Werden jetzt die Makromoleküle entfernt, dann assoziieren wieder die kalten Weichmachermoleküle untereinander und bilden nun ein Gerüst, welches verglichen mit dem aus Makromolekülen aufgebauten, sehr viel engmaschiger ist (vgl. Fig. 1), weswegen die Wanderung der „heißen" Moleküle erschwert wird.

Neben der Lage spielt die Größe der Weichmachermoleküle eine bedeutsame Rolle, doch soll hierüber erst später Genaueres an Hand experimentellen Materiales berichtet werden. Ein starres Makromolekül kann aber, darauf möge hingewiesen werden, durch Zusatz eines echten Weichmachers niemals ideal kautschukelastisch werden. Das Ziel der äußeren und inneren Weichmachung bildet die Herabsetzung der innermolekularen Kräfte zwecks Erhöhung der Kettengliedbeweglichkeit. Durch Zusatz eines äußeren Weichmachers wird das zwar erreicht, jedoch werden durch das Eindringen der Mikromoleküle zwischen die Makromoleküle die zwischenmolekularen Kräfte erheblich geschwächt. Bei starker Dehnung beginnen daher die Ketten aneinander abzugleiten, sie fließen, und nach Entspannung wird die ursprüngliche Länge nicht wieder erreicht. Die zwei Bedingungen idealer Kautschukelastizität, geringste innermolekulare und hohe zwischenmolekulare Kräfte, lassen sich bei äußerer Weichmachung nicht unabhängig voneinander erfüllen.

IV. Über die Bindung von Makromolekülen an aktiven Oberflächen.

Die bisherige Schilderung der Umwandlung physikalischer Eigenschaften makromolekularer

[38]) F. Wurstlin, Kunststofftechn. 11, 269 (1941).

[39]) Man denke an die leichtere Platzwechselmöglichkeit von Molekülen der Schmelze auf der Oberfläche des Kristalles.

Stoffe bezog sich auf den Umbau der Makromoleküle selbst oder den Zusatz von Flüssigkeiten. Aber nicht nur Flüssigkeiten, auch Festkörper können die Eigenschaften des Makromoleküls ändern. Es handelt sich dann um sogenannte aktive oder inaktive Füllstoffe. Bevor darüber gesprochen wird, soll der Begriff „Aktivität" näher beschrieben werden[40]). Bezeichnet man die Zusammenhangskraft der Makromoleküle untereinander mit U_M und die Bindungsenergie Festkörper—Makromolekül mit U_{FM}, dann gilt für aktive Füllstoffe stets $U_{FM} > U_M$ und bei inaktiven Füllstoffen $U_{FM} < U_M$. Im einen Fall werden ja die Makromoleküle positiv adsorbiert, während im anderen Fall keinerlei gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

Die Größenordnung von U_{FM} und U_M hängt von der chemischen Natur des Makromoleküls ab, wie aus später zu veröffentlichenden experimentellen Befunden klar hervorgeht. Darüber hinaus spielt die Auffindung der sogenannten Benetzungstemperatur für die Erklärung der Inaktivität mancher Füllstoffe in makromolekularen Stoffen eine bedeutsame Rolle[41]). Im gefüllten makromolekularen Stoff liegen die Phasengrenzflächen fest/flüssig und flüssig/flüssig vor, wogegen bei Abkühlung unterhalb des Einfriergebietes des Makromoleküls nur noch die Grenzflächen fest/fest/fest vorkommen. Das bedeutet aber, daß die geringere Kohäsionskraft des flüssigen Zustandes auf die starke Kohäsionskraft des festen Zustandes gestiegen ist. Die Energiedifferenz $U_{FM}—U_M = U_B$, welche ein Maß für die elastische Bindung der Makromoleküle an die Festkörperoberfläche darstellt, wird auf diese Weise so klein, daß von einer Aktivität nicht mehr die Rede sein kann. Diese ist also davon abhängig, daß sich der makromolekulare Stoff in flüssigem Zustand oder im Zustand der Flüssigkeit mit fixierter Struktur befindet, wo allein U_M so gering ist, daß U_B merkliche Beträge annimmt, die sich in verschiedenen mechanischen Festigkeitseigenschaften[41]) als besonders hervorragend äußern.

Die Wirkung der aktiven Füllstoffe ähnelt der Reaktion des Schwefels mit dem Kautschuk, weswegen man von einer physikalischen Vulkanisation spricht. Die Schwefelatome reagieren bekanntlich mit den Kautschukmakromolekülen, es entstehen Schwefelbrücken. Der ursprünglich nur mit Nebenvalenzen bestrittene Zusammenhang der Makromoleküle wird jetzt an manchen Stellen durch Hauptvalenzen ersetzt. Es entsteht auf diese Weise ein mehr oder minder dichtes Netzwerk in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Schwefels. Wie Hock bewiesen hat, wird bei der Benetzung von Ruß durch Kautschukmakromoleküle eine positive Benetzungswärme frei, wodurch experimentell das starke Haftvermögen derselben an der Rußoberfläche bewiesen ist. Die Haftung an der Oberfläche ist größer als die Kohäsion der Makromoleküle untereinander, die Festigkeit der „physikalischen Vulkanisationsbrücken" liegt also in der Mitte zwischen Haupt- und Nebenvalenzen. Ein Rußteilchen wirkt daher als eine Brücke großer Ausdehnung, welche die an ihm haftenden Makromoleküle miteinander verbindet.

In einer späteren Arbeit wird gezeigt werden, daß die auf der Rußoberfläche adsorbierten Moleküle ein vermindertes Ausdehnungsvermögen besitzen, ein theoretisch leicht deutbarer Befund, der einen Hinweis dafür gibt, wie intensiv die Eigenschaften eines makromolekularen Stoffes auch durch feste Zusatzkörper geändert werden können.

Zusammenfassung.

Im ersten Teil der Arbeit wird das Verhalten der Moleküle bei thermischer Anregung durch Erwärmung beschrieben.

1. Die Moleküle in einer Flüssigkeit können leicht miteinander ihre Plätze wechseln. Deshalb besteht für sie die Möglichkeit, ihre Orientierung gegeneinander einem äußeren Einfluß (Temperaturerhöhung, Ultraschall, elektrisches Feld usw.) entsprechend schnell zu ändern, die Relaxationszeit der Struktur ist gering.

2. Bei Abkühlung wird die thermische Bewegungsenergie der Moleküle geringer und sinkt auf die Größenordnung der von den Molekülen ausgehenden Kräfte ab. Die Moleküle können dann nicht mehr ihren Platz wechseln, sondern bleiben liegen. Das geschieht entweder geordnet, es entsteht ein kristalliner oder bei ungeordnetem Festliegen ein amorpher Festkörper. Die Temperatur des Molekülfestliegens heißt beim kristallinen Festkörper Schmelzpunkt, beim amorphen Einfriertemperatur.

3. Es wird das Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungsgesetz berücksichtigt. In einer Flüssigkeit existieren demnach „kalte" und „heiße" Moleküle. Die kalten kleben aneinander und bilden bei tieferen Temperaturen ein zusammen-

[40]) K. Ueberreiter und G. Benkendorff Kunststoffe **31**, 396 (1941).

[41]) K. Ueberreiter, Angew. Chem. **54**, 509 (1941).

hängendes Gerüst (Fadenziehen einer unterkühlten Flüssigkeit).

4. Zeichnet man beim Querschnitt durch einen Kristall ein Potentialdiagramm auf, dann kommt die Größe der Unordnung des amorphen Zustandes in den vielen Formen der Potentialberge zum Ausdruck. Es kommen viele Energiewerte vor, die kleiner sind als derjenige, welcher der Einfriertemperatur entspricht. Hierdurch wird die Zahl der beweglichen Moleküle ganz beachtlich erhöht, weil neben der dem Kristall entsprechenden Anzahl von platzwechselfähigen Molekülen noch eine große Zahl hinzukommt, deren thermische Energie den geringeren Schwellenwerten noch entspricht. Der amorphe Körper zeigt daher Nachwirkungserscheinungen, die ihn allmählich im inneren Aufbau kristallähnlicher machen.

5. Experimentell am sichersten prüft man die Lage der Einfriertemperatur durch die Aufnahme von Volumen-Temperaturkurven.

6. Bei der Polymerisation oder Kondensation werden die vorher in der monomeren Flüssigkeit (kraftmäßig beurteilt) gleichen Nachbarn einander ungleichwertig. Man hat zwischenmolekulare Kräfte von innermolekularen zu unterscheiden. Erstere sind kettenlängenabhängig, letztere nicht.

7. Es ist nötig, das Makromolekül in kleinere „kinetische Einheiten" aufzulösen. Das geschieht durch ein Gedankenexperiment und an Hand von Messungen der Einfriertemperatur und der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Der Übergang vom mikro- zum makromolekularen Verhalten geschieht bei einer Kettenlänge von etwa 50—100 C-Atomen.

8. Das Wechselspiel von inner- und zwischenmolekularen Kräften ergibt bei Makromolekülen den besonderen Zustand der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur".

9. Die Makromoleküle werden nach der Lage ihrer innermolekularen Kräfte in die kautschukartigen Polymeren, die Thermoplaste und die thermisch nicht erweichbaren Stoffe eingeteilt.

Im zweiten Teil werden die Ursachen des thermischen Verhaltens der Makromoleküle und seine Abwandlung behandelt.

1. Es wird die Größe der innermolekularen Bewegungshemmung auf Kräfte elektrostatischer Natur zurückgeführt. Starke Dipole hindern die Bewegung mehr als schwache.

2. Als innere Weichmachung wird die Beweglichkeitserhöhung infolge Herabsetzung der innermolekularen Hemmung bezeichnet. Das wird an Hand einiger Beispiele beschrieben.

3. Die Vernetzungsreaktionen werden in ihrem unterschiedlichen Einfluß auf die innere Beweglichkeit behandelt. 4 Fälle werden behandelt: 1. Zyklisierter Buna: Infolge Gleichbleibens der elektrostatischen Verhältnisse tritt keine Änderung der Beweglichkeit mit zunehmender Vernetzung auf. — 2. Polystyrol mit p-Divinylbenzol zunehmend vernetzt: Die im reinen Polystyrol noch beweglichen Dipole werden durch Hauptvalenzen festgehalten, sie wirken daher stärker. — 3. Vulkanisierter Kautschuk: Es werden in einem unpolaren Stoff Dipole eingebaut, welche die Beweglichkeit herabsetzen. — 4. Innere Weichmachung von Styrol durch Vernetzung mit Butadien: Die Zahl der Dipole wird vermindert, ihr gegenseitiger Abstand vergrößert.

4. Als äußere Weichmachung wird die Solvatisierung von Makromolekülen durch Weichmachermikromoleküle beschrieben. Es wird ausgesagt, daß weichmachend hauptsächlich Moleküle wirken, welche durch Anlagerung an die Kettenglieder das Gesamtmoment herabsetzen.

5. Im gefüllten makromolekularen Stoff liegen die Phasengrenzflächen fest/flüssig und flüssig/flüssig vor, wogegen bei Abkühlung unterhalb des Einfriergebietes des Makromoleküls nur noch die Grenzflächen fest/fest/fest vorkommen. Dazwischen liegt die Benetzungstemperatur, bei welcher die Moleküle von der Oberfläche eingefangen werden.

* * *

Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

Aus der Arbeitsstätte für Virusforschung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Biochemie und Biologie, Entomologische Zweigstelle Oppau.

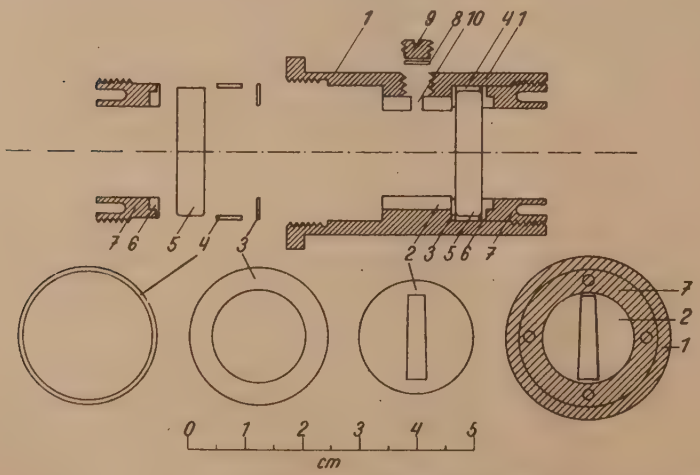
Röhrchen und Meßzelle zur Ultrazentrifuge aus Superpolyamid.

Von Gernot Bergold. (Eingegangen am 3. Februar 1943)

Die Ultrazentrifuge wird sowohl zur Untersuchung hochpolymerer Kunststoffe als auch in der modernen Eiweißforschung und besonders bei der Untersuchung von Virusproteinen in jüngster Zeit in steigendem Maße eingesetzt. Für das präparative Arbeiten auf diesem Gebiet werden Zentrifugenröhrchen aus verschiedenen Kunststoffen verwendet, die in den Bohrungen des Rotors unter einem Winkel von 45° stecken. Sie alle genügen aber nicht den hohen Anforderungen an Festigkeit. Röhrchen aus Glas zerbrechen meist schon in einem Schwerefeld von etwa 15000—20000 g. Bauer und Pickels[1]) verwenden für die von ihnen konstruierte luftgetriebene Ultrazentrifuge Röhrchen aus Zelluloid. Diese zerbrechen zwar nicht, beulen sich aber derart ein, daß sich die innere Wand des oberen, nicht gefüllten Röhrchenteiles auf den senkrecht stehenden Flüssigkeitsmeniskus drauflegt. Dadurch wird genaues Arbeiten erschwert, und außerdem müssen die Röhrchen nach einmaligem Gebrauch verworfen werden. Für die von G. Schramm[2]) zusammen mit der Physikalischen Werkstätte, Göttingen, konstruierte, luftgetriebene Ultrazentrifuge werden gedrehte Röhrchen aus Plexiglas verwendet. Die Röhrchen sind glasklar, zerbrechen aber in einem Schwerefeld von 100000 g oft und in solchen von 150000 g immer.

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Ufer von der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen/Rh., dem ich für seine großen Bemühungen danke, haben wir Röhrchen aus verschiedenen Superpolyamiden gespritzt und auf ihre Festigkeit untersucht. Nach vielen Versuchen fand ich, daß sich 3 verschiedene Polyamid-Kondensate sehr gut eigneten. Röhrchentype A aus Igamid A ist gelblich-trübe, durchscheinend, völlig beständig gegen alle organischen Lösungsmittel und nur gegen Phenole, Säureamide, konzentrierte Schwefel- und 80 Proz. Ameisensäure empfindlich. Diese Röhrchen sind temperaturbeständig und daher auch durch Hitze sterilisierbar. Sie sind völlig unzerbrechlich und können im Schraubstock ganz platt gedrückt werden, ohne zu zerspringen. Sie sind aber auch so fest, daß sich ihre Form nach mehrstündigem Zentrifugieren in einem Schwerefeld von 150000 g nicht im geringsten verändert.

Röhrchentype B aus einem anderen Igamid ist schwach gelblich, durchsichtig, aber nicht glasklar, durch Hitze sterilisierbar, gegen organische Lösungsmittel empfindlich, aber beständig,



1. Äußerer Zellkörper aus Duraluminium.
2. Innere Sektorkammer aus Igamid in 1 fest verklemmt.
3. und 4. Dichtungsringe aus Igamid.
5. Quarzscheibe.
6. Igamidring fest in 7 eingeklemmt.
7. Schutzringe aus Duraluminium.
8. Dichtungsplättchen aus Igamid.
9. Dichtungsschraube aus Messing.
10. Füllöffnung.

Fig. 1. Die abgeänderte Meßzelle zur Ultrazentrifuge.

[1]) J. H. Bauer und E. G. Pickels, J. exper. Med. **64**, 503 (1936).
[2]) G. Schramm, Kolloid-Z. **97**, 106 (1941).

gegen NaOH und Salzsäure bis zur 2-normalen Konzentration. In 150000fachem Schwerefeld verändern sie ihre Form ebensowenig wie Type A.

Die gleiche Festigkeit und Formbeständigkeit haben die Röhrchen der Type C, die wieder aus einem anderen Igamid bestehen. Sie sind glasklar durchsichtig und eignen sich daher besonders gut für präparatives Arbeiten. Sie sind leider nicht völlig hitzebeständig und daher nicht auf diese Art sterilisierbar. Sie sind gegen organische Lösungsmittel empfindlich, aber beständig gegen Sublimat, NaOH und HCl bis zur 2-normalen Konzentration und können mit diesen sterilisiert werden. Die C-Röhrchen sind daher sowohl für bakteriologische Arbeiten als auch für Virusuntersuchungen sehr gut verwendbar. Alle Röhrchentypen sind 65 mm lang und 18 mm im Durchmesser; sie fassen je etwa 7,5 ccm.

Herr Dr. J. Hengstenberg vom physikalischen Laboratorium der I. G.-Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen/Rh. hat Igamid-B auch als Innenkörper und zur Dichtung der Meßzellen für analytisches Arbeiten mit der Ultrazentrifuge erprobt und für sehr gut geeignet befunden. Um eventuelle Wechselwirkungen zwischen Proteinen und den aus Aluminiumlegierungen bestehenden Meßzellen zu vermeiden, habe ich desgleichen Igamid-B als Innenkörper mit bestem Erfolg verwendet. Diese Meßzellen bleiben in einem Schwerefeld bis zu 150000 formbeständig und immer vollkommen dicht. Die einwandfreie Dichtung ist so leicht reproduzierbar, daß man die Meßzelle nach jedem Versuch zur Reinigung ganz auseinandernehmen kann, um möglichst sauber arbeiten zu können. Die Meßzelle ist durch Hitze sterilisierbar. Da auch die Quarzscheiben immer durchhalten, ohne in Brüche zu gehen, ist vielleicht die Beschreibung der von mir abgeänderten Meßzelle von Interesse.

* * *

Der I. G.-Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen/Rh., danke ich bestens für ihre Unterstützung. Die Röhrchen können von der Physikalischen Werkstätte in Göttingen bezogen werden. Herrn Meister K. Eisenstein vom physikalischen Betrieb der I. G.-Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen/Rh., danke ich für die Herstellung der Meßzelle.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942. I.

Von Karl A. G. Meyer (Hamburg).

(Eingegangen am 19. Dezember 1942)

Einleitung.

Seit im Jahre 1906 von Wo. Ostwald zuerst auf das Gebiet der Aerosole als Teilgebiet der Kolloidlehre hingewiesen war, hat sich im Laufe der Jahre eine immer steigende Zahl von Forschern mit diesem Gebiet beschäftigt. Bei der fortschreitenden Bearbeitung griffen die Probleme und Anwendungen auf die verschiedensten Gebiete der Wissenschaft und Technik über und brachten neue Anregungen und Ergebnisse. So ist es nicht zu verwundern, daß eine stets größer werdende Anzahl von Veröffentlichungen in den einschlägigen Fachzeitschriften zu finden ist. Besonders lebhaft war der Anstieg in den letzten 10 Jahren.

Wie die Fig. 1 zeigt, brachte nach der langsamen Zunahme bis 1935 das Jahr 1936 ein beachtliches Anschwellen der Arbeiten (ausgezogene Kurve). Das ist zum Teil auf die im April 1936 stattgefundene Tagung der Faraday Society zurückzuführen, auf der die daran interessierten Wissenschaftler und Techniker außer zu Vorträgen Gelegenheit zur gegenseitigen Aussprache hatten. Die nächsten Jahre zeigen ein weiteres Ansteigen der Veröffentlichungen, bis der Krieg hier zu einem Absinken führte. Das ist aber nur scheinbar; denn einmal ist die Vermittlung der Arbeiten kriegsbehindert, zum anderen greift gerade das Gebiet der Aerosole auf Forschungszweige über, die im Rahmen der Wehrwissenschaft keine Veröffentlichung zu-

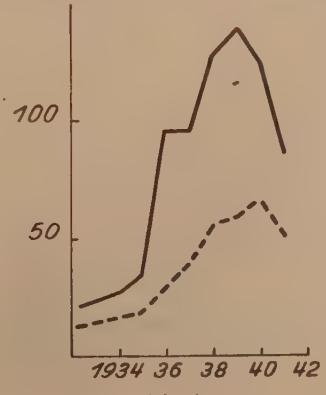


Fig. 1.

lassen. So ist nach Beendigung des Krieges ein verstärktes Ansteigen der Zahl der erscheinenden Arbeiten zu erwarten, unter denen die in deutschen Fachzeitschriften erscheinenden einen mindestens ebenso großen Prozentsatz ausmachen werden, wie es nach Fig. 1 (gestrichelte Kurve) der Fall war. Nicht nur die quantitative Betrachtung der Aerosolforschung zeigt eine erfreuliche Entwicklung, auch die Ergebnisse haben im Laufe der Jahrzehnte eine immer größere Beachtung und Anwendung gefunden. So ist dieses ursprünglich kleine Teilgebiet ein in lebhafter Entwicklung befindlicher Zweig der Wissenschaft und Technik geworden, der noch weiter gute Ergebnisse bringen wird.

Wenn wir die Ergebnisse der Jahre 1932—1942 betrachten, so soll das im ersten Teil für die wissenschaftlichen Arbeiten durchgeführt werden, während in einem zweiten Teil Ergebnisse der angewandten Aerosolforschung in benachbarten Gebieten und der Technik behandelt werden. Da eine vollständige Besprechung nicht möglich ist, wird als Anhang jeden Teils ein Verzeichnis angeführt, das in alphabetischer Reihenfolge der Autoren die jeweils erschienen Arbeiten zeitlich geordnet enthält. Ein Teil der Titel ist in den regelmäßig erscheinenden Sammelreferaten[1]) vollständig zu finden.

Ergebnisse wissenschaftlicher Aerosolforschung.

Aerosole sind disperse Systeme, deren Dispersionsmittel Luft oder andere Gase sind und deren schwebende Bestandteile flüssig oder fest sind. Bei festen Schwebstoffen spricht man von Stäuben, bei flüssigen von Nebeln. Die Bezeichnung Rauch ist für Aerosole anzuwenden, die durch Verbrennung entstanden, feste und flüssige Bestandteile nebeneinander enthalten können. Betreffs dieser Bezeichnungsweise liegen noch Unstimmigkeiten vor, die im Interesse einer einwandfreien Verständigung beseitigt werden sollten.

Hierher soll auch das vornehmlich von Auerbach und Mitarbeitern behandelte Gebiet der dispersen Gase gehören. Neben der Darstellung und den Eigenschaften kolloid zerteilter Gase stehen aufgestellte Beziehungen zwischen Blasengröße und -form und der Steigzeit in engem Zusammenhang mit Absorptionsuntersuchungen, wie sie von Remy und Mitarbeitern an Schwefelsäurenebeln durchgeführt wurden.

Die Zuteilung der erstgenannten Systeme zu den Aerosolen ist durch die Größe des dispergierten Anteils bedingt. Als obere Grenze ist 1—0,2 μ anzusehen, da hier das Auflösungsvermögen des Mikroskops aufhört. Als untere Grenze mag 1 mμ gelten, weil bis hier die Größe der Moleküle reichen kann. Jedoch liegen die Grenzen nicht fest; denn mit der Größe gehen die Eigenschaften stetig in die der Nachbargebiete über. Der Darstellung von aerokolloiden Systemen dienen im Prinzip zwei Methoden, die Kondensation und die Dispersion. Kondensationsaerosole werden dargestellt zur Untersuchung der Eigenschaften, da hierbei die Feinteiligkeit und Isodispersität von Vorteil sind. Man läßt einen dampfförmigen Stoff sich auf Kernen niederschlagen, die entweder mechanisch oder durch Veränderung des thermischen Zustandes erzeugt wurden. Von Bedeutung ist dabei die Zahl der vorhandenen bzw. sich bildenden Kondensationskeime. Bewährt haben sich Schwefelsäurenebel aus Schwefeltrioxyd und Wasserdampf (Remy), Eisenoxydaerosole aus Eisenpentakarbonyl durch Zersetzung mittels ultravioletten Lichtes (G. Jander), sowie Nebel bzw. Rauche aus hydrolysierenden Stoffen wie Metallchloriden (Friess). Dispersionsaerosole entstehen durch Versprühen von Flüssigkeiten durch Düsen, wobei Form und Größe derselben, sowie der angewandte Druck für Teilchengröße und Konzentration maßgebend sind.

Da aerokolloide Systeme durch Koagulation bzw. Agglomeration oder Sedimentation ihre Konzentration zeitlich stark verändern, was für manche Untersuchungen hinderlich ist, sind Stabilisierungsmethoden angewandt worden (Ssaitschuk, Ssamoschwalow u. a.). Die strenge Gültigkeit der v. Smoluchowski-Formel über den Koagulationsverlauf bei aerokolloiden Systemen ist noch nicht zufriedenstellend geklärt, wenn sie auch in manchem Fall bestätigt werden konnte.

Der Erkennung der Aerosole und der Festlegung ihrer Größe und Gestalt dient das Ultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy. Es gestattet, Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 10 mμ sichtbar zu machen. Allerdings gibt das Ultramikroskop nicht die wirkliche Gestalt der Teilchen wieder, sondern läßt nur auf Grund der Beugungsscheibchen eine Auszählung der Teilchen zu. Zwei Methoden der Abgrenzung des Zählraumes, Whytlaw-Grays mechanische und die von Jander, Remy u. a. benutzte optische Abgrenzung waren mit Fehlern behaftet, bis nach einer Arbeit von Stumpf der Vorzug und die Richtigkeit der optischen Abgrenzung bewiesen waren. Läßt sich bei Nebeln die Annahme kugelförmiger Teilchen machen, so kann nach der von Fuchs angegebenen Zähl-Wäge-Methode durch analytische Bestimmung der Nebelmenge, durchschnittliches Teilchengewicht und -größe ermittelt werden. Zur Verbesserung der Intensität des von den Teilchen gestreuten Lichtes zwecks photographischer Verfolgung der Fallgeschwindigkeit, der Bewegungsgesetze, des Verhaltens im elektrischen Feld, wurde die Quecksilber-Höchstdrucklampe der Osram-Gesellschaft in den letzten Jahren zur Anwendung gebracht. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von Größe und Gestalt des Einzelteilchens besteht in der Messung der Fallgeschwindigkeit. Alle diese Verfahren gaben bei Stauben und Rauchen kein brauchbares Bild von der Größe und Gestalt der Teilchen.

Hier ist als neues Hilfsmittel das Elektronenmikroskop hinzugekommen. In seiner Ausführung als magnetisches bzw. elektrostatisches Übermikroskop ist es heute zu einem relativ einfachen Forschungsmittel entwickelt worden (siehe die Arbeiten von v. Ardenne, v. Borries und Ruska, Mahl u. a.) Es gestattet, die Form der Teilchen unmittelbar zu bestimmen, und zwar bei einer Verschiebung der unteren Auflösungsgrenze bis 2—5 mμ. Damit ist fast das ganze Gebiet der Aerokolloide sichtbar gemacht. Die Aufnahmen zeigen nicht nur die vom Elektronenmikroskop erreichte Vergrößerung, sondern sind in bester Weise photographisch festzuhalten und zu vergrößern. Untersuchungen vorwiegend an Metalloxydrauchen lassen eine einwandfreie Bestimmung der

[1]) W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—36 (Staub, Rauch, Nebel), Kolloid-Z. **81**, 225 (1937); Karl A. G. Meyer, Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938, Kolloid-Z. **88**, 348 (1939); Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940, Kolloid-Z. **96**, 358 (1941).

Größe und Gestalt der Teilchen zu. Diese Gestaltsbestimmungen sind wichtig bei der Feststellung schädlicher Staube und Rauche hinsichtlich ihrer Beseitigung durch Filter und der Art ihrer Gefährlichkeit in gewerbehygienischer Hinsicht.

Eine Anwendung der Untersuchung der Form von Pulvern ergab sich bei Arbeiten von Hüttig über Frittungsvorgänge. Das Fritten, d. h. der Vorgang des Zusammenbackens feinverteilter Stoffe (Metalle, Metalloxyde u. a.) durch Hitze ohne Schmelzen, ergibt für die entstehenden Körper bzw. Stoffe durch den Zerteilungsgrad bedingte individuelle Eigenschaften.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Teilchengröße ergab sich aus optischen Daten, wie denn die optischen Eigenschaften der Aerosole sowohl theoretisch als auch angewandt von großer Wichtigkeit sind. Im Gebiet von $4—8 \cdot 10^{-5}$ cm kann der Teilchendurchmesser des Aerosols von gleicher Größenordnung sein wie die Wellenlänge des Lichtes. Bei kleinerer Teilchendurchmessern wirken die Teilchen als Beugungsgitter und verursachen durch die Beugungstrübung ein Streulicht, während bei größer werdenden Teilchen das einfallende Licht reflektiert wird. Auf den Beziehungen zwischen räumlicher Verteilung des Streulichtes und der Intensität, der Teilchengröße und Wellenlänge, des Mie-Effektes, beruht die Bestimmung mittlerer Teilchengrößen im Bereich von 50—600 mμ. — Die wissenschaftliche Grundlage der Anwendung optischer Aerosoluntersuchungen ergab sich unter anderem aus Arbeiten von Kinoshita, Ushiyama, Kobayasi und Nukiyama, die sich mit der Durchlässigkeit des Lichtes bei Nebeln befassen und große Bedeutung für Meteorologie und Beleuchtungstechnik besitzen.

Zur Bestimmung von Teilchenzahl, Teilchengröße, sowie der Bestimmung der elektrischen Ladung von Aerosolteilchen dienen außer ultramikroskopischen Methoden elektrische Messungen (Pauthenier und Brun). Über die Beziehungen zwischen Stabilität und Ladung läßt sich endgültiges noch nicht sagen.

Dagegen ist die Bedeutung des Ultraschalls für Stabilität eines Aerosols, d. h. Koagulation (Aggregation) und Agglomeration im letzten Jahrzehnt näher untersucht. Hier sind vor allem Hiedemann, Brandt und Freund, deren Untersuchungen Aufschluß gebracht haben in dies Gebiet, dessen technische Anwendung vielfältige Aufgaben stellt. Die Anwendung hochfrequenter Ultraschallwellen von 20—100 kHz sind der Koagulation von aerokolloiden Systemen besonders günstig. Die in 1—2 Sek. erreichte 40—50fache Massenvergrößerung ermöglicht die kinematographische Aufnahme des Koagulationsverlaufes. Die durch Ultraschall erreichte Geschwindigkeit der Aggregation ist durch andere Mittel nicht zu erreichen. So lassen sich durch größere Schallintensitäten aus schnellströmenden Aerosolen die Schwebeteilchen ausfällen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 cm³/Sek., d. h. einer Verweilzeit des Aerosols im Einwirkungsraum von 1 Sek., wurden 94 Proz. durch Koagulation und Sedimentation zur Abscheidung gebracht. Ein ursprünglich annähernd isodisperses System wird durch Beschallung ungleichteiliger, da die kleineren Teilchen an der Koagulation weniger teilnehmen. Die Theorie der Ultraschalleinwirkung ist ebenfalls entwickelt worden. Leider stehen der allgemeinen technischen Anwendung die kurzen Reichweiten der Ultraschallwirkung in Luft hinderlich entgegen.

Als neuere Methode der Abscheidung aerokolloider Stoffe ist das von Clusius und Dickel entwickelte Trennrohrverfahren zu erwähnen. Wegen des sehr großen Massenunterschiedes des kolloiden Anteils gegenüber dem Trägergas bewirkt der Konvektionsstrom im Trennrohr eine schnelle Abscheidung, wie sie zu analytischen Bestimmungen gewünscht wird.

Auf dem Gebiet der Filtration und Absorption, unter anderen in ihrer Anwendung zu analytischen Zwecken, ist die Verwendung radioaktiver Stoffe neu. Da die Herstellung von künstlich radioaktiven Stoffen möglich ist, können verschiedene Systeme untersucht werden, indem man die aktive Substanz einer geeigneten Verbindung einbaut und in den aerokolloiden Zustand überführt. So benutzten Born und Zimmer unter anderem Trikresylphosphatnebel mit aktivem Phosphor. Anders als bei tyndallometrischen oder konimetrischen Messungen wird hierbei nicht die Zahl der Schwebstoffteilchen, sondern die Menge bestimmt. — Die Elektrofiltration ist hinsichtlich der Theorie und der Grundlagen von Winkel und Witzmann untersucht. Die Anwendung liegt vorzugsweise auf technischem Gebiet. Die Anwendung von Laboratoriumsapparaten zu wissenschaftlichen Untersuchungen ist noch nicht für alle vorkommenden Aerosolsysteme möglich. Die Wirkung von Elektrofiltrationsgeräten ist verschieden bei trockenen bzw. feuchten Nebeln, stark unterschiedlichen Teilchengrößen, Strömungsgeschwindigkeiten und anderen. Untersuchungen über den Absorptionsvorgang sind vor allem von Remy, Engelhardt und Mitarbeitern angestellt worden. Die Vorgänge sind verwickelter Natur, da die beeinflussenden Faktoren verschiedener Art sind; hierzu gehören die oben erwähnten Eigenschaften disperser Gase, Oberflächenspannungs- und Diffusionserscheinungen. Eine allgemein befriedigende Lösung zur Berechnung der Absorptionsleistung von Flüssigkeiten in Waschvorrichtungen verschiedener Bauart ist noch nicht gefunden worden.

Die hier erwähnten Ergebnisse können nur einen Ausschnitt aus der Fülle der Einzelarbeiten sein, zeigen aber, daß neben befriedigenden Ergebnissen der wissenschaftlichen Bearbeitung von Fragen der Aerosolforschung noch ein weites Feld offen steht.

Schrifttum.

Das Verzeichnis bringt die Verfasser wissenschaftlicher Aerosolarbeiten aus den Jahren 1932 bis 1942 in alphabetischer Reihenfolge. (Zwecks Ersparnis sind die Vornamen fortgelassen. Die Abkürzungen des Schrifttums entsprechen den in der „Periodica chimica", Verlag Chemie, Berlin 1940, benutzten.)

Alexejewa und Andronow, Laboratoriumspraxis (russ.) **14**, 29 (1939).
Amelin, Betriebs-Lab. (russ.) **7**, 878 (1938).
Andrade, Trans. Faraday Soc. **32**, 1111 (1936).
Andrejew, Colloid J. (russ.) **6**, 831 (1940).
Andrejew und Kibirkschtis, Kolloid-Z. **77**, 299 (1936).
v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 113 (1940); Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940); Z. Physik **117**, 657 (1941); Forsch. u. Fortschr. **18**, 32 (1942).
Arras, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20**, 27 (1941).

Auerbach, Kolloid-Z. **74**, 129 (1936); **80**, 27 (1937); Physik. Z. **39**, 875 (1938); Z. techn. Physik **19**, 561 (1938); Chem. Fabrik **11**, 205 (1938); Chemiker-Ztg. **63**, 391 (1939).
Mc Bain, J. chem. Educat. **17**, 109 (1940).
Mc Bain und Leyda, Acta physicochim. URSS. **14**, 421 (1941).
Baumgarten und Krummacher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1257 (1934).
Bayerl und Flood, Naturwiss. **21**, 27 (1933).
Beadle, J. sci. Instruments **16**, 262 (1939).
Beischer, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 90; Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938); Kolloid-Z. **89**, 214 (1939); Angew. Chem. **52**, 514 (1939).
Beischer und Krause, Naturwiss. **25**, 825 (1937); Angew. Chem. **51**, 331 (1938); Atti X. Congr. int. chim. Roma **2**, 111 (1938).
Beischer und Winkel, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 1 (1936); Naturwiss. **25**, 420 (1937).
Berck und Mitarbeiter, Z. Instrumentenkunde **56**, 49 (1936).
Berkelhamer, J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 276 (1940).
Berndel, Kolloid-Z. **90**, 194 (1940).
Bessalow und Kobosew, J. physik. Chem. (russ.) **9**, 815 (1937).
M. d. Bisshop, Protect aér **4**, 2 (1939).
Blacktin, J. Soc. chem. Ind. **51**, 1006 (1932); **56**, 281 (1937); Nature (London) **140**, 280 (1937); J. Soc. chem. Ind. **57**, 361 (1938); **58**, 334 (1939); **59**, 153 (1940).
Born und Zimmer, Naturwiss. **28**, 447 (1940); Gasmaske **12**, 12 (1940).
v. d. Borne, Z. Physik **99**, 73 (1936).
v. Borries und Ruska, Naturwiss. **27**, 577 (1939); Angew. Chem. **52**, 123 (1939).
Boyer, Nature (Paris) **1937**, 504.
Bradley, Trans. Faraday Soc. **32**, 1088 (1936).
Brandt, Kolloid-Z. **76**, 272 (1936); **81**, 2 (1937); Z. physik.-chem. Unterricht **50**, 1 (1937); Kolloid-Z. **85**, 24 (1938).
Brandt, Freund und Hiedemann, Z. Physik **94**, 348 (1935); Kolloid-Z. **77**, 103 (1936); Z. Physik **104**, 511 (1937).
Brandt und Hiedemann, Kolloid-Z. **75**, 129 (1936); Trans. Faraday Soc. **32**, 1101 (1936).
Bricard, C. R. Acad. Sci. **211**, 278 (1940).
Brüche, Vierjahresplan **5**, 377 (1941).
Brun und Pauthenier, C. R. Acad. Sci. **211**, 295 (1940); J. Physique Radium **2**, 1 (1941).
Caglioti und Agostino, Gazz. chim. ital. **66**, 543 (1936).
Carey und Stairmand, Trans. Instn. chem. Engr. **16**, 57 (1938).
Casperson, Kolloid-Z. **65**, 162 (1933).
Cawood und Whytlaw-Gray, Trans. Faraday Soc. **32**, 1059 (1936).
Clusius und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 397 (1939); Chem. Fabrik **13**, 304 (1940); Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 23.
Colburn und Edison, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33**, 457 (1941).
Cotton, C. R. Acad. Sci. **212**, 1084 (1941).
Czernotzky, Chem. Fabrik **10**, 218 (1940).
David, Zbl. Zuckerind. **45**, 882 (1937).
Dill, Heat., Pip. Air Condit. **10**, 549 (1938).
Dobson, Trans. Faraday Soc. **32**, 1149 (1936).
Dooley und Goodeve, Trans. Faraday Soc. **32**, 1209 (1936).
Engelhard und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **70**, 267 (1935); **81**, 129 (1937); **86**, 213 (1939).
Erkama, Chem. Proc. chem. News **4**, 11 (1940); Suomen Kemistelehti **14**, 47 (1941).
Ficai, Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5**, 331 (1939); Kolloid-Z. **98**, 104 (1940).
Finckelstein, Chem. J. Ser. B., J. appl. Chem. (russ.) **10**, 1266 (1937).
Flood und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 286 (1934); **175**, 347 (1936).
Fredlund, Tekn. Tidskr. **70**, 349 (1940).
Frey, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 83 (1941); Angew. Chem. **54**, 240 (1941).
Friess, Gasmaske **9**, 137 (1937); **10**, 29, 113 (1938); **11**, 1 (1939); Chemiker-Ztg. **63**, 190 (1939).
Fuchs und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **65**, 171 (1933); Z. Physik **89**, 736 (1934); Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 199 (1934); Acta physicochim URSS. **3**, 61, 819f. (1935); Trans. Faraday Soc. **32**, 1131 (1936); J. physik. Chem. (russ.) **7**, 1, 312 (1936); Physik. Z. Sowjetunion **10**, 421 (1936); Acta physicochim URSS. **6**, 143 (1937); J. physik. Chem. (russ.) **9**, 295 (1937); Betriebs-Lab. (russ.) **6**, 210 (1937); Techn. Physics (russ.) USSR. **3**, 255 (1937); Fortschr. Chem. (russ.) **5**, 1652 (1937).
Gibbs, J. Soc. chem. Ind. **51**, 1042 (1932).
Goodeve, Trans. Faraday Soc. **32**, 1218 (1936).
Gorbatschew, Bull. Acad. Sci. URSS., Sér. chim. (russ.) **1936**, 843.
Gott, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **151**, 665 (1935); Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 486 (1936).
Gottschalk und Clair, Min. and Metallurgy **18**, 244 (1937); Steam Engr. **6**, 471 (1937).
Grisollet, C. R. Acad. Sci. **206**, 1912 (1938); **207**, 1117 (1938).
Gruner und Grüttner, Helv. physica Acta **5**, 31ff. (1932).
I. D. Gurewitsch und Mitarbeiter, J. physik. Chem. (russ.) **8**, 653 (1936); Colloid J. (russ.) **5**, 781 (1939); **7**, 53, 189 (1941).
L. E. Gurewitsch, J. exp. theoret. Physik (russ.) **6**, 525 (1936).
Gurwitz, Arbeitsschutz (russ.) **1939**, 941.
Halberstadt, Staub **1940**, 151.
Hamaker, Trans. Faraday Soc. **36**, 180f. (1940).
Harms und Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).
Harper, Trans. Faraday Soc. **30**, 636 (1934); **32**, 1139 (1936).
Haul, Umschau, Wiss. Techn. **41**, 1028 (1937); Chemiker-Ztg. **62**, 581 (1938); Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **34**, 184 (1939).
Hauser, Z. physik.-chem. Unterricht **51**, 228 (1938).
Hiedemann, Kolloid-Z. **77**, 168 (1936); Arch. Eisenhüttenwes. **12**, 185 (1938); Verh. Dtsch. physik. Ges. **20**, 59 (1939).
Hiedemann und Brandt, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 199.
Hill, Trans. Faraday Soc. **32**, 1125 (1936); J. sci. Instruments **14**, 296 (1937).
Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).

Houghton, Physics **4**, 419 (1933).
Hulbiert, Physics **5**, 101 (1934).
Hüttig, Angew. Chem. **54**, 312 (1941); Kolloid-Z. **96**, 227 (1941); **97**, 249 (1942).
Iwanow und Kobosew, J. physik. Chem. (russ.) **10**, 1 (1937).
K. E. Jackson, Chem. Reviews **25**, 67 (1939).
C. N. Jackson und Philip, J. chem. Soc. (London) **1934**, 341.
Jander und Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
Jander und Wygasch, Kolloid-Z. **85**, 1 (1938).
Jegosow, Z. techn. Physik (russ.) **6**, 1195 (1936).
Jensen, Angew. Chem. **54**, 405 (1941).
Jermilowa, J. exp. theoret. Physik (russ.) **9**, 1281 (1939).
Johnstone und Mitarbeiter, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **31**, 993 (1939).
Jones und Mitarbeiter, Physic. Rev. **54**, 1070 (1940); Bull. Amer. physic. Soc. **15**, 2 (1940).
Kammermeyer und Binder, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 335 (1941).
Kinder, Kolloid-Z. **95**, 326 (1941).
Kinoshita, Uchiyama und Nakajima, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1681 (1938).
Knoll, Kolloid-Z. **90**, 189 (1940).
Kobayasi und Nukiyama, Proc. physico-math. Soc. Japan **14**, 168 (1932); **15**, 59 (1933).
Köhler, Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **24**, 1 (1933).
Krassilschikow, Kolloid-Z. **74**, 138 (1936).
Krause und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **80**, 273 (1937).
F. Krause, Z. Elektrochem. **44**, 374 (1938); **45**, 47 (1939).
Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci. **1** Sect. A 147, 211 (1934); Kolloid-Z. **84**, 2 (1934).
Kufferath, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 359 (1938).
Kwal und Lesage, Nature (Paris) **1937**, 147.
Liesegang, Kolloid-Z. **83**, 217 (1938).
Lissowski, J. physik. Chem. (russ.) **14**, 521 (1940); Acta physicochim. URSS. **13**, 157 (1940).
Lohse, Canad. Chem. Metallurgy **21**, 340 (1937).
Luchsinger, Kolloid-Z. **81**, 180 (1937).
Lundgren, Tekn. Tidskr. **68**, 531 (1938); **71**, 29 (1941).
Leitz, J. sci. Instruments **14**, 252 (1937).
Mahl, Jb. AEG. Forsch. **7**, 67 (1940); Kolloid-Z. **91**, 105 (1940); Z. Metallkunde **33**, 68 (1941).
Meck und Lunt, Trans. Faraday Soc. **32**, 1273 (1936).
Meleczer und Mitarbeiter, Z. wiss. Mikroskop., mikroskop. Techn. **56**, 202 (1939).
Mierdel und Seeliger, Trans. Faraday Soc. **32**, 1284 (1936).
Miyaka, Rep. aeronaut. Res. Inst., Tokyo Imp. Univ. **10**, 85 (1935).
Mohler, J. opt. Soc. America **26**, 219 (1936); Bull. Amer. physic. Soc. **12**, 26 (1937); Physic. Rev. **51**, 1007 (1937).
Morris, Proc. physic. Soc. **51**, 1010 (1939).
Müller und Ruska, Kolloid-Z. **95**, 21 (1941).
Fr. Müller, Kolloid-Z. **90**, 1 (1940).
J. Müller-Strobel, Schweiz. techn. Z. **1940**, 527.
Nashan, Chem. Fabrik **13**, 471 (1940).
Oborin, Z. chem. Ind. (russ.) **15**, 38 (1938).
Ouang Te Tchao, C. R. Acad. Sci. **204**, 852 (1937).
Oyama und Iwase, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **35**, 131 (1939).
Paranjipe und Mitarbeiter, J. Univ. Bombay **1**, 5 (1932); **3**, 58 (1934); **4**, 28 (1935).
Parker, Trans. Faraday Soc. **32**, 1115 (1936).
Pauthenier und Mitarbeiter, Méteaux et Corros. **15**, 68 (1940); C. R. Acad. Sci. **212**, 1081 (1941); **213**, 313 (1941).
Patterson und Mitarbeiter, J. chem., metallurg. min. Soc. South Africa **35**, 300 (1935); Trans. Faraday Soc. **32**, 1084 (1936); Physic. Rev. **56**, 978 (1939).
Petryanow und Tunitzki, J. physik. Chem. (russ.) **13**, 1131 (1939).
Pettet und Lane, J. Soc. chem. Ind. **59**, 114 (1940).
Philip, Trans. Faraday Soc. **32**, 1182 (1936); Trans. Instn. chem. Engr. **16**, 200 (1938).
Pupko, Fortschr. phys. Wiss. (russ.) **24**, 487 (1940).
Rabinowitsch, Fortschr. Chem. (russ.) **10**, 16 (1941).
Raduschkewich, Physik J., Ser. A, J. exp. theor. Physik (russ.) **5**, 640 (1935); **7**, 910 (1937); J. physik. Chem. (russ.) **9**, 883 (1937); Acta physicochim URSS. **6**, 161 (1937); **11**, 265 (1939); J. physik. Chem. (russ.) **12**, 34 (1940); **13**, 1322 (1940).
Rasmussen, Fysisk Tidskr. **39**, 51 (1941).
Remy und Mitarbeiter, Angew. Chem. **46**, 101 (1933); Kolloid-Z. **67**, 167 (1934); **68**, 22, 246 (1934); **71**, 129 (1935); **72**, 3, 279 (1935); Chemiker-Ztg. **59**, 465 (1935); Trans. Faraday Soc. **32**, 1185 (1936); Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 28.
Riedel und Ruska, Kolloid-Z. **96**, 86 (1941).
Rompe und Thouret, Z. techn. Physik **17**, 377 (1936).
Rotzeig und Fuchs, Acta physicochim URSS. **5**, 893 (1936); J. physik. Chem. (russ.) **9**, 35 (1937).
Rumjantzwa, Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. (russ.) **2**, 283 (1931).
Rumpf und Geigl, Z. Physik **111**, 301 (1938).
Ruyssen, Natuurwetensch. Tijdskr. **21**, 159 (1939).
Sachsse, Ann. Physik **14**, 396 (1936).
Sanderson, Kolloid-Z. **98**, 241 (1940).
Sandoz, Protar **2**, 112 (1936).
Sanjiva Rao, Current Sci. **5**, 616 (1937).
Schmid, Rdsch. techn. Arb. **17**, 27 (1937).
Schmidt und Anderson, Electr. Engng. **57**, 332 (1938).
Schnurmann, Kolloid-Z. **80**, 148 (1937); **87**, 127 (1939).
Smirnow, Colloid J. (russ.) **2**, 641 (1936); **4**, 401 (1938); **4**, 417, 745 (1938).
Smith, Sci. Monthly **52**, 337 (1941).
Söllner, Trans. Faraday Soc. **32**, 1532 (1936); J. physik. Chem. **42**, 1071 (1938).
Spengler und Mitarbeiter, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 242 (1939); Kolloid-Z. **94**, 29 (1941).
Ssaitschuk und Narskich, Colloid J. (russ.) **2**, 801, 841 (1936); **3**, 231 (1937).
Ssamoschwalow, J. physik. Chem. (russ.) **8**, 420 (1936); **9**, 611 (1937); **10**, 489 (1938).
Stranski, Angew. Chem. **54**, 152 (1941).
Stumpf und Jander, Kolloid-Z. **65**, 292 (1933); Trans. Faraday Soc. **43**, 1084 (1936); Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).
Tauzin, C. R. Acad. Sci. **209**, 27 (1939).
Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 (1938); Z. Elektrochem. **44**, 458 (1938).
Toriyama und Kurihara, Electrotechn. J. **4**, 216 (1940).

Tunitzki und Mitarbeiter, J. physik. Chem. (russ.) **13**, 1141 (1939); Acta physicochim URSS. **13**, 327 (1940).
Uchiyama, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **35**, 872 (1939); Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstr.) **18**, 1 (1939).
Urasowski und Mitarbeiter, J. physik. Chem. (russ.) **6**, 896 (1935); Fortschr. Chem. (russ.) **9**, 885 (1940).
Volmer und Flood, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 273 (1934).
Weber und Engelhardt, Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. **20**, 41 (1933).
Whytlaw-Gray, J. chem. Soc. (London) **1935**, 268; Trans. Faraday Soc. **32**, 1042, 1055 (1936).
Wiedmann und Freyer, Fortschr. Röntgenstr. **61**, 119 (1940).
Wiegand, Rubber Age (New York) **47**, 309 (1940).
Winkel und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **65**, 290 (1933); Z. Elektrochem. **42**, 281 (1936); Angew. Chem. **49**, 404 (1936); Z. Ver. Dtsch. Ing. **81**, 1495 (1937); Z. Ver Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 83; Z. Elektrochem. **44**, 611, 823 (1938); **46**, 181 (1940); Chem. Apparatur **26**, 265f. (1939); Angew. Chem. **54**, 152 (1941); Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 1; Melliands Textilber. **22**, 183 (1941).
Witt, Z. wiss. Mikroskop. mikroskop. Techn. **52**, 315 (1935); Umschau Wiss. Techn. **40**, 285 (1936).
Witzmann, Chem. Fabrik **12**, 345 (1939); Z. Elektrochem. **46**, 313 (1940); Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1940**, 107; Kolloid-Z. **95**, 102 (1941).
— — Ind. chimique **28**, 69 (1940).
— — Rubber Chem. Technol. **14**, 52 (1941).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Brdička, R.-Prag, **Über die Adsorption des reduzierten Methylenblaus an der tropfenden Quecksilberelektrode.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 278, 1942.)

Das auffallende Verhalten bei der reversiblen Oxydo-Reduktion des Laktoflavins (ebenda **47**, 721, 1942) läßt sich durch Versuche am Methylenblau klären, bei dem die Verhältnisse einfacher liegen. Die bei der Polarographie beobachtete Vorstufe ist zurückzuführen auf eine Adsorption des Reduktionsproduktes. Die Verschiebung zu positiveren Werten entspricht der Adsorption, welche die Reduktion erleichtert. Die Sättigung der Elektrodenoberfläche mit den adsorbierten Molekülen begrenzt die Höhe der Vorstufe. Das Verschwinden dieser eigenartigen Polarisation durch Erhitzen der Lösung wird gedeutet durch die starke Abnahme der Adsorptionsenergie. Auch die deutliche Herabsetzung der Oberflächenspannung des polarisierten Quecksilbers weist auf eine Adsorption hin. Diese findet nur bei dissozierten Molekülen der Leukoform statt. R. E. Lg.

Erlenmeyer, H., J. v. Steiger und W. Theilheimer-Basel, **Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler.** (Helv. chim. Acta **25**, 241 und 511, 1942.)

Die Schwimmaufbereitung gelingt, wenn man die Oberfläche des Minerals durch Zugabe löslicher Verbindungen (Sammler) zur Suspension hydrophob macht. Die Grenzfläche Mineral—Wasser neigt dann zum Austausch mit der Grenzfläche Mineral—Luft, so daß mit einem in die Trübe gebrachten Schaum das Mineral aufgebracht werden kann.

Oxin (8-Oxychinolin) gibt mit zahlreichen Metallionen schwerlösliche Salze. Es zeigt sich, daß damit Mineralien wie Zinkspat oder Cerussit (aus Mischungen mit SiO_2) flotiert werden können. — Die einfachste Deutung ist, daß einzelne aktive Stellen in der Grenzfläche der Kristalle, die koordinativ nicht abgesättigt sind, mit dem Sammler Verbindungen einzugehen vermögen, wodurch die Mineralkörner schwimmfähig werden. R. E. Lg.

van Dingeren, W., und A. van Itterbeck, **Adsorptionsmessungen von leichtem und schwerem Wasserstoff an Kohle zwischen 90 und 17° K.** (Physica **6**, 49, 1939.)

Zwischen 90 und 55° K werden 8 Proz. zwischen 20 und 17° K 15 Proz. mehr von dem schweren als vom gewöhnlichen H adsorbiert. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Jones, F. L., und H. J. Homer, **Chemische Verfahren zur Vermehrung der Lichtdurchlässigkeit von Glasflächen.** (J. opt. Soc. Amer. **31**, 34, 1941.)

Bei höherem Pb- oder Ba-Gehalt der Gläser führt schon eine Behandlung mit Wasser zu einem Auslaugen mit Hinterlassung einer dünnen SiO_2-Schicht, welche die Reflexion vermindert. Diese Schicht ist härter als eine aufgedampfte. Bei anderen Gläsern muß eine Säurebehandlung hinzukommen. Damit die Schicht überall gleichmäßig dick ausfällt, müssen die Gläser frisch poliert sein. Bei länger gelagerten Gläsern treten leicht Unregelmäßigkeiten dadurch auf, daß schon eine dünne SiO_2-Schicht auf dem Glase vorlag [die infolge ihrer langsamen Entstehung wohl mehr die Eigenschaften einer Edelpatina hat]. Beim Tempern vermindert sich die Dicke der Schicht und sie wird härter. Schichten von mehreren μ Dicke bekommen beim Tempern Risse oder springen ab. R. E. Lg.

Wagner, H., A. W. Böhnisch und F. van der Leeuw-Stuttgart, **Filmuntersuchungen an Lacken und Emulsionen, II b.** (Farben-Ztg. **47**, 272, 1942.)

Wie die Trübungsprobe hat auch die Ritzhärte oft Beziehung zur Filmstruktur. Bei trocknenden

Ölen, verseifbaren Harzen und Chlorkautschuk nimmt die in der Ritzhärte sich äußernde Widerstandsfähigkeit des Films ab mit der Zunahme der Ausprägung wässeriger Phasenelemente, welche vom strukturlosen Film über Kugelgallerten und Netzandeutungen zum Wabenschaum führt. Sonst sind aber die (in einer Tabelle zusammengestellten) Verhältnisse verwickelter. Oft konnten auch keine Beziehungen gefunden werden zwischen den Befunden an selbsthergestellten und fertig bezogenen Dispersionen, weil der Polymerisationsgrad, der Weichmachergehalt usw. der letzteren nicht bekannt war.

Über das Eindringungsvermögen der Anteile der verschiedenen Emulsionen in die verschiedenen Zonen des Nadelholzes erhält man bei der mikroskopischen Untersuchung von Querschnitten besonders dann Auskunft, wenn man Wasser und Öl verschieden anfärbt. Das Spätholz ist wegen seiner Engzelligkeit weniger aufsaugend als das Frühholz. Außerdem ist es durch seinen höheren Harzgehalt weniger benetzbar. Unter einer Emulsion von Öl in Wasser nimmt nur das Frühholz die Wasserfarbe an. Unter einer Emulsion von Wasser in Öl nimmt das Frühholz die Wasserfarbe, Spätholz die Ölfarbe an, letzteres auch, wenn das Holz feucht war. Durch Verwendung einer WO-Emulsion kann man das Abplatzen des Anstrichfilms verhindern.

Pigmente wirken auf Emulsionen oft zerstörend, wenn sie durch die disperse Phase leichter benetzbar sind als durch die geschlossene. Oxophile Pigmente wirken deshalb auf WO-Emulsionen zerstörend, während für karbophile das Umgekehrte gilt. Da die meisten Pigmente zu den oxophilen gehören, ist eine Störung von OW-Emulsionen selten. Es empfiehlt sich aber doch, das Pigment vorher mit Wasser zu benetzen. Natürlich kommt es sehr darauf an, wie weit die Emulsion von der Beständigkeit entfernt ist. Nullemulsionen koagulieren durch oxophile Pigmente. Bei Grenzemulsionen vermindert sich die Gefahr um so mehr, je weiter sie sich den Stabilemulsionen nähern.

Die Verhältnisse werden ganz andere, wenn der Zusatz im Emulsionssystem stärkere kolloidchemische Wirkungen äußert. Bentonit besitzt durch seine oberflächlich gebundenen Basen eine Emulgierwirkung. Außerdem wirkt er durch seine interkristalline Quellung als Schutzkolloid. Die durch ihn bewirkte Viskositätserhöhung wird zur Stabilisierung beim Lagern auch von Bitumenemulsionen benutzt. Durch die hohe Thixotropie wird die Streichfähigkeit und der Verlauf kaum gestört. Durch sein Quellvermögen ist Na-Bentonit besonders für OW-Emulsionen geeignet. Ca-Bentonit eignet sich aber auch für Filmbildner mit verseifbaren Gruppen. Leinölemulsionen haben auf nichtsaugendem Grund sehr starke Neigung, zu brechen, d. h. bei der Trocknung über der, der wässerigen Phase entstammenden und den Hauptteil des Bentonits enthaltenden Grundschicht eine nach Konzentration des Öls und dem Randwinkel mehr oder weniger geschlossene Öloberschicht zu bilden. Auf saugendem Grund tritt das nicht ein. Die Quellbarkeit des Bentonits vermindert die Wasserbeständigkeit des Films nicht. Brechende und nichtbrechende bentonithaltige OW-Emulsionsschichten erwiesen sich immer als wasserechter als die mit Kasein bereiteten, weil von Kasein viel mehr zur Erreichung einer Stabilemulsion zugesetzt werden muß. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Circle, S. J., und A. K. Smith, **Einfluß von Formaldehyd auf den isoelektrischen Punkt von Proteinen nach mikroelektrophoretischen Bestimmungen.** (J. physic. Chem. **45**, 916, 1941.)

Die Proteine wurden an Quarzpulver adsorbiert. Bei Hühnereiweiß und Kasein erfolgte (durch Blockierung von basischen Gruppen) eine Verschiebung des I. P. um 0,3 bis 0,7 p_H-Einheiten nach der sauren Seite. Bei Gelatine waren es nur 0,1. Ölfreies Sojabohnenmehl blieb unverändert. R. E. Lg.

Fürth, R., **Über die Theorie des flüssigen Zustandes, I, II, III.** (Proc. Cambridge Philos. Soc. **37**, 252, 276 und 281, 1941.)

Weiteres über die Löchertheorie, welche besagt, daß eine Flüssigkeit mit ihren kleinen dampfgefüllten Bläschen, welche auch Brownsche Bewegung zeigen, strukturell den immer Störstellen enthaltenden Kristallen näher stehen als den Gasen, obgleich in letzteren die damit vergleichbaren Häufungen vorkommen. Die thermische Bewegung ist die Ursache für die ständige Neubildung und Zerstörung der Löcher (holes). Verdampfung ist ein Übergehen nur in Löcher. Die Fluidität einer Flüssigkeit hängt ab von der Anzahl der Löcher. — Bei Beurteilung des bei Überhitzung einer Flüssigkeit eintretenden metastabilen Zustandes ist aber der Einfluß der Oberfläche der Gefäßwand zu berücksichtigen. Der Einfluß der Rauhigkeit wird durch stärkere Adsorption des Gases gedeutet. R. E. Lg.

Kautsky, H., und G. O. Müller-Leipzig, **Chemiluminiszenz adsorbierter Farbstoffe.** (Naturwiss. **30**, Nr. 20, 1942.)

Adsorbate von Safranin, Eosin, Nilblau, Trypaflavin und vieler anderer Farbstoffe an Silikagel bzw. Aluminogel luminiszieren bei Zutritt (ozonhaltiger) Luft in der Fluoreszenzfarbe der betreffenden Verbindung. Es ist anzunehmen, daß die adsorbierten Moleküle assoziiert sind und daß innerhalb gewisser Assoziationsbereiche Energieübertragung von Molekül zu Molekül stattfindet. Ist die Oxydationsenergie größer als die Fluoreszenzenergie, so übernehmen bei der Oxydation einiger Moleküle unangegriffene benachbarte Moleküle Oxydationsenergie und können sie über einen Anregungszustand in Licht verwandeln. R. E. Lg.

Thiessen, P. A.-Dahlem, **Wechselseitige Adsorption von Kolloiden.** (Z. Elektrochemie angew. physikal. Chemie. **48**, 675, 1942.)

Die Kolloid-Z. **101**, 241 begonnene Untersuchung über die elektronenmikroskopisch bestimmte Art der Anlagerung von Goldsol an fein verteilte Stoffe, die im ganzen ebenfalls negativ geladen sind, erstreckt sich hier auf die einige als Ionengitter hinreichend gekennzeichneten Mineralien. An hochgereinigtem kolloidem Kaolin lagert sich das Gold in gewissen Abständen ausschließlich an den Kanten der Kristallplättchen ab. Das Fehlen an den Basisflächen ist durch deren negative Ladung bedingt. Behandelt man das Kaolin vorher mit Ba-Ionen, die nach einer Feststellung von W. Eitel (1941) an den Basisflächen stark adsorbiert werden, so lagert sich an letztere kolloides Gold an. Ebenso wirken kationenaktive Netzmittel, während den anionenaktiven Seifen und den nichtionogenen Netzmitteln diese Wirksamkeit fehlt.

Glimmer braucht keine Vorbehandlung zur Anlagerung von kolloidem Gold an den Flächen.

Die Herstellung von kolloiden Katalysatoren mit Asbest als Trägerstoff dürfte sicherer gelingen, wenn man vorgebildete Kolloide anlagert, als wenn man diese erst auf dem Asbest entstehen läßt.

R. E. Lg.

Eisenhut, O., und E. Kuhn-Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin, **Lichtmikroskopische und übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern.** (Chemie **55**, 198, 1942.)

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde gezeigt, daß die künstlichen Zellulosefasern gleich den natürlichen aus Fibrillen bestehen. Diese sind bei den Naturfasern einheitlich ausgebildet, liegen parallel nebeneinander und haben einen starken Zusammenhalt, während bei den Kunstfasern die Fibrillen verschieden stark ausgebildet und unter sich lockerer angeordnet sind. Durch langsame Koagulation bei der Herstellung entstehen feinere, der Naturfaser ähnliche Fibrillen. Durch Formaldehydbehandlung wird der innere Zusammenhang der Fibrillen zwar verstärkt, die Faser jedoch spröder (Verminderung des Gebrauchswertes).

Die lichtmikroskopischen Ergebnisse finden in den Untersuchungen der Naturfasern mit dem Übermikroskop eindeutige Bestätigung. Außerdem wird noch das Vorhandensein von viel feineren Fibrillen festgestellt. Die im Lichtmikroskop sichtbaren Fibrillen erweisen sich als Bündel dieser Feinstfibrillen. Auch bei den Kunstfasern läßt sich der lichtmikroskopisch festgestellte Unterschied mittels des Übermikroskops feststellen. D.

Verwey, E. J. W.-Eindhoven, **Der elektrische Potentialsprung an der freien Oberfläche von Wasser und andere Phasengrenzpotentiale.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **61**, 564, 1942.)

Auf Grund von Berechnungen über die Wechselwirkungsenergie von Ionen und den sie umgebenden Wassermolekülen in wässeriger Lösung läßt sich die Ionenaustrittsarbeit berechnen und damit auch der Potentialsprung in der freien Oberfläche von Wasser. Dieser ist mit einer Unsicherheit mehrerer Zehntel Volt etwa $^1/_2$ Volt. Der Potentialsprung ist also wahrscheinlich negativ, d. h. die Wassermoleküle sind in schwachem Überschuß mit ihren positiven Polen nach außen gekehrt.

Aus Messungen von G. C. Schmidt (1927) über Ionenemission erhitzter Salze kann man weiter schließen, daß Stoffe wie NaCl, KF, AgJ dagegen ein stark positives $\varkappa$-Potential (Grenzflächenpotentialsprung infolge Gitterverformung und gegenseitiger Verschiebungen der positiven und negativen Ionen in der Kristalloberfläche) aufweisen. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Untermann, G.-Frankfurt a. M., **Elektrodialyse in einer zweiräumigen Zelle.** (Z. Elektrochem. **47**, 876, 1941.)

Ausgehend von der Boltzmannschen Verteilung werden Formeln für die Konzentration in den beiden durch ein Diaphragma getrennten Räumen einer elektrolytischen Zelle angegeben, wenn diese mit einer Säure oder Lauge beschickt ist und eine bestimmte Spannung an der Zelle liegt. Wenn, wie üblich, Elektroneutralität angenommen wird, ergibt sich, daß der Konzentrationsverlauf im Diaphragma linear ist. Auf das Diaphragma entfällt nur ein geringer Bruchteil der angelegten Gleichspannung. Die Stromstärke ist der Konzentrationsdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenraum direkt, der Diaphragmendicke umgekehrt proportional. Schließlich ergibt sich eine Beziehung, aus der zu entnehmen ist, wie weit die Konzentrationsverminderung in einem der beiden Räume im Idealfalle getrieben werden kann. Auch aus der Stromstärke zu Beginn der Elektrodialyse und nach Erreichung des stationären Zustandes lassen sich die Konzentrationen der beiden Räume errechnen. Das Experiment bestätigt die Ergebnisse. Die Überlegungen sind aus der industriellen Praxis hervorgegangen und haben ihre Brauchbarkeit dort erwiesen. Eigenreferat.

v. Borries, B.-Berlin-Siemensstadt, **Die Übermikroskopie.** (Stahl u. Eisen **61**, 725, 1941.)

Aus den vielen Beispielen der Leistungen des Siemensschen Elektronenmikroskops können hier nur einige herausgegriffen werden, welche zu kolloidchemischen Problemen in Beziehung stehen.

Die aus den Lungen Asbestosekranker isolierten Asbestnadeln bestanden immer nur aus Hornblendeasbest. Der meist aufgenommene Serpentinasbest war in der Lunge nicht mehr nachweisbar. Es wird angenommen, daß letzterer in der Lunge abgebaut wird und die wesentliche Ursache der fibrösen Veränderungen ist.

Im Gegensatz zu den Bakterien läßt sich bei Viren weder eine Membran noch ein wechselnder Innenaufbau nachweisen. Vielmehr stellen sich die Elementarkörper der bisher untersuchten größeren Viren als stets gleichgroße Gebilde von Quaderform mit abgerundeten Ecken dar.

Schrägaufnahmen werden benutzt zur Untersuchung des Gefüges von unlegiertem Stahl, der streifend einfallende Elektronenstrahl zur Betrachtung von unlegiertem Werkzeugstahl. R. E. Lg.

Tiede, E., und W. Schikore-Berlin, **Die Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75**, 586, 1942.)

Zur Befreiung der zur Bereitung von Sulfidphosphoren gebrauchten Stoffe von den auslöschend wirkenden Erdalkalien und dem Zink läßt man die Lösung durch eine Säule von Brockmanns Aluminiumoxyd unter Saugung durchlaufen. Die schädlichen Stoffe werden durch stärkere Adsorption zurückgehalten. R. E. Lg.

Butenandt, A., H. Friedrich-Freksa, St. Hartwig und G. Scheibe-Dahlem und München, **Beitrag zur Feinstruktur des Tabakmosaikvirus.** (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **274**, 276, 1942.)

Die Stäbchen dieser Nukleoproteidmoleküle sind nach dem Schrifttum 15 mμ dick. Die Längenangaben schwanken zwischen 150 und 300 mμ. Da nach Schramm (1941) die im Virus zu etwa 5 Proz. enthaltene Ribonukleinsäure sich fermentativ hydrolysieren läßt, ohne daß das Molekül in Bruchstücke zerfällt, muß dieses Virus ein zusammenhängendes Eiweißgerüst enthalten und die Nukleinsäure an dessen Oberfläche liegen.

In der Apparatur zur Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung werden auch solche Moleküle

alle gleich gerichtet. Wären die Ringsysteme der Nukleinsäure im Virusmolekül großenteils parallel geordnet, so müßte die von Krishnan (1934) und G. Scheibe (1939) an anderen Molekülen beobachtete Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption im polarisierten Licht sich auch hier zeigen. Die von Scheibe durchgeführten Versuche zeigen, daß tatsächlich die aromatischen Ringe der Ribonukleotide wie die Geldstücke in einer Geldrolle aufeinander geschichtet sind, wie es Astbury (1938) auf Grund von Röntgenaufnahmen für die Purin- und Pyrimidinringe der Thymonukleinsäure angenommen hat. Da solche geldrollenförmige Anordnung von ebenen Molekülen nach Scheibe (Kolloid-Z. **82**, 1, 1938) in manchen Fällen die Fähigkeit zur verlustlosen Energiefortleitung längs der Achse der Geldrolle besitzen kann, erscheint es reizvoll, nach einer Energiefortleitung in den Virusmolekülen zu suchen, ähnlich wie sie R. Kaplan (1940) von der Thymonukleinsäure der Chromosomen angenommen hat. R. E. Lg.

Auerbach, R., AEG.-Berlin, **Kavitation als Verfahrenstechnik.** (Z. Ver. Dtsch. Chem. **15**, 107, 1942.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über Ultraschall sind die Erscheinungen der Kavitation in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand von Untersuchungen geworden. Dabei wurde die Kavitation einerseits als Begleiterscheinung der Ultraschallbehandlung von Flüssigkeiten gewertet, andererseits aber auch gefunden, daß der Ultraschall lediglich Ursache für die Bildung der Hohlräume (Kavitation) ist. Es wird der Einfluß des Gasgehaltes der Flüssigkeiten und oberflächenaktiven Stoffe auf die Kavitation erörtert sowie Anordnungen zum Emulgieren von Öl, zum Gasverteilen sowie zum Entgasen von Flüssigkeiten mitgeteilt, bei welchen die Kavitation mit Erfolg eingesetzt werden kann. D.

Rosendorf-Prag, **Orientierende Prüfungen zur Feststellung von Lackeigenschaften.** (Farben-Ztg. **47**, 235, 1942.)

Eine kleine Menge des Lacks wird auf ebenliegendes Kreidepapier aufgetragen, wie es für Kunstdruck verwandt wird. Der kaseinhaltige Überzug hindert das Durchschlagen der Lösemittel. Beim gleichmäßigen Verstreichen der Lackprobe mit dem Finger äußert sich schon Konsistenz, Verstreichbarkeit, Körnigkeit usw. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird am Nachlassen der Klebrigkeit bestimmt. Nach dem Trocknen können sich innere Spannungen in einer Rißbildung äußern. Die Geschmeidigkeit wird dadurch geprüft, daß das getrocknete Papier mit der Schichtseite nach oben über einen Dorn gezogen, also stark gekrümmt wird. Auch das Glattliegen oder Rollen ist leicht zu beurteilen. Es folgt noch eine Prüfung auf Knickfestigkeit. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Hedvall, J. A., N. Isakson, G. Lander und S. Palson-Göteborg, T. H., **Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten.** (Z. anorg. allg. Chem. **248**, 229, 1941.)

In Gemischen aus Kalk in großem Überschuß und den Metasilikaten von Blei und Mangan bilden sich bei Temperaturen von etwas unter 800° die Doppelsalze $CaPbSiO_4$ und $CaMnSiO_4$. Mit dem ersteren erhält man unter denselben Bedingungen keine additive Umsetzung, sondern eine Austauschreaktion nach $2\,CaO + PbSiO_4 = CaSiO_4 + 2\,PbO$. Das additive Eintreten von CaO in $PbSiO_3$ bedeutet eine so starke Stabilisierung, daß Ca_2SiO_4, das in Pb_2SiO_4-Gemischen leicht entsteht, erst bei höheren Temperaturen gebildet werden kann. Zur analytischen Bestimmung der freien Oxyde neben den entsprechenden Silikaten werden besondere Methoden ausgearbeitet. Die glasigen Formen der Silikate besitzen durchwegs eine bedeutend größere Reaktionsfähigkeit als die kristallisierten. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Reagentien feste, flüssige oder gasförmige Stoffe sind. Die Reaktionsart wird von den Strukturunterschieden qualitativ keineswegs beeinflußt. D.

Schmauss, Au.-München, **Die Rolle des Energiesatzes in der Meteorologie und Geophysik.** (Forschg. Fortschr. **18**, 330, 1942.)

In dem zu Ehren von Robert Mayer gehaltenen Vortrag findet sich die Bemerkung daß das atmosphärische Wasser erhebliche Energie speichern kann. „Fatal für die Wettervorhersage ist die Tatsache, daß zur Rückgewinnung dieser gespeicherten Energie, wenigstens in ihrem ersten Stadium, eine besondere Disposition der Atmosphäre treten muß, die auf Wo. Ostwalds Gebiet der vernachlässigten Dimensionen liegt. Ohne Kondensationskerne gibt es in der Atmosphäre keine Abscheidung von Wasser, ohne Sublimationskerne erst bei sehr tiefen Temperaturen eine spontane Eiskeimbildung, die, wenn sie einmal eingetreten ist, den weiteren Ablauf der Ereignisse auslösen kann." — Kolloide werden also für gewisse Schwierigkeiten der Wettervorhersage verantwortlich gemacht. R. E. Lg.

Kuhn, W.-Basel, **Stoffliche Inhomogenität des Erdinnern.** (Naturwiss. **30**, 689, 1942.)

Berechnung der Viskositäten in verschiedenen Tiefen des Erdinnern. Als Sonnenmaterie war darin ursprünglich mehr als die Hälfte aus Wasserstoff bestehend. Nur aus den obersten Schichten ist dieser abgebrodelt. In der Tiefe reichte die Diffusionsgeschwindigkeit nicht aus, erhebliche Anteile zu entfernen.

Die Zähigkeit des Erdkörpers im ganzen beträgt 10^{22} bis 10^{24} Poisen, ist demnach 10^{22} bis 10^{24}mal größer als die des Wassers bei 20° C. Da die Zähigkeit in großen Tiefen 100 bis 10000mal größer ist als die des Bleis bei 20° C, ist eine Sonderung nach dem spezifischen Gewicht, wie sie die bisher bevorzugte Theorie annahm, nicht möglich. Aus dieser wird nur die feste Erdkruste beibehalten. Darunter liegt ein Magmamantel aus geschmolzenen Silikaten mit langsam steigendem Eisengehalt. Die tiefer liegende Hälfte wird als unveränderte Sonnenmaterie angenommen.

[Eine kolloidchemische Nebenfrage: Kann das bis 2000 km tief reichende Schäumen des Wasserstoffs flotationsähnliche Wirkungen gehabt haben? Und spielt vielleicht in nicht allzugroßen Tiefen doch auch die Uri-Lloyd-Schichtung eine Rolle? Das Temperatur- und Dichtegefälle könnte dafür sprechen. Ref., R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Druckrey, H., und E. Schreiber-Berlin, **Die Wirkung des Koffeins auf die Zellteilung und das Wachstum.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. **188**, 208, 1938.)

In hohen Dosen hemmt Koffein die Zellteilung, während Wachstum und Teilung der Zellkerne noch erfolgt. Letztere hören erst bei noch höheren Dosen auf. — In Gewebekulturen wirkt Koffein hemmend auf das Wachstum. R. E. Lg.

Möllerström, J., und Sv. Forssman-Sollefteå (Schweden), **Zur Frage der normalen Variationen der Wasserdiurese und Wasserbelastungsprobe.** (Acta med. scand. **97**, 508, 1938.)

Bei der Beurteilung der bekannten Schwankungen bei der Volhardschen Wasserbelastungsprobe ist der Nachweis des 24-Stunden-Rhythmus der Leberfunktion nach Forsgren von besonderer Bedeutung. Es besteht die Möglichkeit einer wechselnden Wasserbindung durch das Leberparenchym. Oder es kann (nach Holmgren, Engström, Wohlfart) die Kapillarweite rhythmisch wechseln. Oder die Menge des Harnstoffs oder anderer diuretisch wirkender Stoffe wechselt mit der periodischen Leberfunktion. Schließlich wird auch die Möglichkeit einer periodisch variierenden Nierenfunktion und eines übergeordneten endogenen Rhythmus zentralen Ursprungs als Ursache für die rhythmische Wasserausscheidung erwähnt.

Die Untersuchungen ergaben, daß ein Zusammenhang zwischen der Wasserdiurese und den Schwankungen des Blutzuckers nicht besteht. Das scheint dafür zu sprechen, daß der Eingriff der Leber in den Wasserhaushalt nicht unmittelbar an die Synthese oder den Abbau des Glykogens gebunden ist. R. E. Lg.

Hevesy, G., **Die Permeabilität der Blutkörperchen.** (Nord. Kemikermode, Forh. **5**, 233, 1939.)

Zur Untersuchung der Demaskierung des PO_4-Ions in den Erythrozyten hat sich die Verwendung des radioaktiven P weiter bewährt. Es findet ein ständiger Wechsel von Einbau in Adesintriphosphorsäure, Diphosphorglyzerinsäure usw. und Wiederbefreiung aus diesen statt. R. E. Lg.

Astrup, T.-Kopenhagen, **Autokatalyse und Blutkoagulation.** (Nord. Kemikermode, Forh. **5**, 237, 1939.)

Von Autokatalyse kann keine Rede sein, wenn zugesetztes fertiges Thrombin die Bildung von Thrombin aus Prothrombin und $CaCl_2$ verhindert, der Zusatz von Thrombokinase sie aber veranlaßt. R. E. Lg.

Küster, E., und H. E. Meyer-Frankfurt a. M., **Versuche über den therapeutischen Einfluß von ionisierter Luft auf die experimentelle Tiertuberkulose.** (Beitr. klin. Tuberk. **95**, 354, 1940.)

Nach dem Durchtritt durch eine mit Hochspannung beladene Metalldüse wurde Wasser zerstäubt und dadurch negativ aufgeladen. Bei Mäusen und Meerschweinchen konnte dadurch die Entwicklung experimenteller Tuberkulose gehemmt werden. (Ähnliche günstige Erfolge wurden von E. Küster und C. Dittmar, Z. Krebsforschg **50**, 457, 1940, bei Impf- und Spontantumoren von Tieren beobachtet.) R. E. Lg.

Woods, M. W., **Reversible Hemmung des Tabakmosaikvirus der lebenden Zellen durch 0,0002-molares NaCN.** (Science [New York] [N. S.] **91**, 295, 1940.)

Bei der gleichen Konzentration von NaCN, welche die Wirksamkeit häminhaltiger Katalysatoren, wie Peroxydase und Katalase, hemmt, wird die Vermehrungsfähigkeit dieses Virus vernichtet. Deshalb wird die Frage gestellt, ob ein häminähnlicher Bestandteil in diesem Virus für seine Vermehrungsfähigkeit notwendig ist. [Es wird übersehen, daß dann die Wirtszelle nicht mehr „lebend" ist. Ist es deren Häminfunktion, welche die Verdoppelungsfähigkeit des Virus ermöglicht? Sollte das Virus wirklich Hämin enthalten, so würde dieses hier anscheinend nicht als Atmungsferment wirken. Ref.] R. E. Lg.

Mc Clean, D., **Untersuchungen über Diffusionsfaktoren.** (Biochem. J. **35**, 159, 1941.)

Die in Schlangengiften, Bakterien- und Hodenextrakten enthaltene Hyaluronidase erhöht die Permeabilität der Haut. Spezifische Antisera heben diese Wirkung auf. R. E. Lg.

Kimmig, J., und H. Weselmann-Kiel, **Die Bindungsverhältnisse zwischen Bluteiweißkörper und Sulfonamiden.** (Arch. Dermatol. Syph. **182**, 436, 1941.)

Bestimmung der Vehikelfunktion nach dem Kataphoreseverfahren von Bennhold. Die untersuchten Sulfonamide werden hauptsächlich an Albumine adsorbiert. In der Globulinfraktion ist nur ein kleiner Teil nachweisbar. Adsorption ist deshalb anzunehmen, weil Ablösbarkeit von den Eiweißen durch Tierkohle gelingt. Ultrafiltration zeigt, daß die Haftung noch bei einem Druck von 8 Atmosphären erhalten bleibt. Aber im Darm, der Niere, Liquorschranke und wahrscheinlich an allen Zellgrenzschichten scheint eine Abhängung der Sulfonamide von den Eiweißen stattzufinden, so daß das Freigewordene seine therapeutische Wirksamkeit entfalten kann. Erzeugung von Überempfindlichkeit im Sinne einer Allergie wird durch jene Adsorption nicht gestört. R. E. Lg.

Holzapfel, L., **Physikalisch-chemische Gesichtspunkte zum Problem der Virus-Aktivität.** (Enzymol. **1**, 43, 1941.)

Finden sich bei einer Aggregation der Virusteilchen zwei aktive Gruppen zusammen, so ist mit der Möglichkeit der Verminderung der Aktivität zu rechnen. R. E. Lg.

Ruska, H., **Über Grenzfragen aus dem Gebiet der Strukturforschung und Mikrobiologie.** (Dtsch. med. Wschr. **1941**, 281.)

Ergebnisse der Elektronenmikroskopie: Der Chloroplasteninhalt ist nicht homogen, sondern besteht aus feinen Körnchen (Grana) und einer Zwischensubstanz (Stroma). Es findet darin nicht nur die Synthese des Zuckers statt, sondern auch die Vermehrung der Viren, die sich daraus isolieren lassen. — Die Erforschung der Mitochondrienstruktur macht größere Schwierigkeit. — Bei der Blutgerinnung bilden sich Mizellen, indem viele Fibrinmoleküle sich parallel zusammenlegen. Beim Zusammenlagern der Mizellen bilden sich die aus der Lichtmikroskopie bekannten Fasern. — Die Viruskristalle besitzen nicht das gewöhnliche Kristallgitter. Die Moleküle sind gegeneinander versetzt, so daß man eigentlich nur von parakristallinen Gebilden sprechen dürfte. Die

einzelnen Moleküle sind selbst kleine Kristalle. — Bei jungen Erythrozyten und jungen Bakterien muß man Kunstmittel (Hitzekoagulation des Protoplasmas) anwenden, um etwas membranartiges zu erkennen. Bei älteren macht die Membran sich unmittelbar bemerkbar. — Auch Ruska muß noch die Schwierigkeiten betonen, die sich einerseits bei der Auffassung des Virus als lebloser Kristall, andererseits (wegen der Kleinheit) als Lebewesen entgegenstellen.
R. E. Lg.

Hofbauer, W.-Wien, Hautklinik, **Zur Kenntnis der Leichtmetallschäden.** (Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. **10**, 529, 1941.)

Da auch Mg-armes Duraluminium jene Hautnekrosen bei den damit Arbeitenden zeigt, kann man die Wirkung kaum dem Mg zuschreiben. Ehrlich und Bufe-Gissel haben auf die leichte Adsorption von Keimen durch die Leichtmetall-Legierungen hingewiesen. Aber der eigene Befund spricht gegen die bakterielle Theorie. Die von Gerlach angenommene Gasentwicklung wird nur nebenbei erwähnt. Vermutet wird, daß die im Gegensatz zu den Schwermetallen meist zackige Form der Oberfläche der eingedrungenen Teilchen eine mehr mechanische Wirkung ausübt. Ausspülen derselben aus der Wunde erleichtert die Heilung. [Wahrscheinlich wird hier auch jene Deutung zu beachten sein, welche R. Jäger für die Aluminiumschäden in der Lunge gegeben hat. Ref.] R. E. Lg.

Went, F., und B. Rex-Kiss, **Beiträge zur Transportfunktion der extravasalen Plasmaproteine.** (Z. klin. Med. **139**, 29, 1941.)

Im Sinne der Bennholdschen Vehikelfunktion wird eine Bindung von 10 bis 40 Proz. des Histamins an Plasmaeiweiß angenommen. Als Stütze für diese Anschauung wird das Auftreten von Histamin im Harn bei Albuminurie angenommen. R. E. Lg.

Fischer, H.-Zürich, **Der Austritt des Kaliums aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit des Konservenblutes.** (Schweiz. med. Wschr. **1941**, 173.)

Viel früher als die Hämolyse, die beim Konservenblut gewöhnlich erst nach 3 Wochen eintritt, ist ein Austritt des K aus den Erythrozyten zu beobachten. Fischer rechnet mit einer Erhöhung der Permeabilität der Erythrozytenmembran. [Wahrscheinlicher ist eine Freisetzung des in den Erythrozyten kolloid gebundenen K. Ref.] Da in den Erythrozyten etwa 10mal so viel K enthalten ist als im Plasma, bekommt letzteres dadurch parasympathische Reizeffekte: Gefäßerweiterung, Frequenzverlangsamung, Begünstigung der Diastole, im ganzen also solche von depressivem Charakter. R. E. Lg.

Neurath, H., G. R. Cooper und J. O. Erickson, **Denaturierung von Pferdeserumproteinen und ihre Umkehr.** (J. biol. Chemistry **140**, 96, 1941.)

Serumalbumin und Pseudoglobulin G II werden durch höhere Konzentrationen von Harnstoff oder Guanidin denaturiert. Durch dialytische Entfernung des Denaturierungsmittels, Einstellen der salzfreien Lösung auf p_H 5,2 und Erwärmen auf 40° C wurde ein Teil des Proteins derart wieder in den ursprünglichen Zustand gebracht, daß er sich bei der Diffusions- und Viskositätsmessung wieder wie das Ausgangsmaterial verhielt. [Besteht hier die „Denaturierung in einer Bloßlegung innerer SH-Gruppen usw. bei der Streckung des Moleküls? Und schafft die Aufhebung der Denaturierung eine Wiedermaskierung derselben durch Übergang in den globulären Zustand? Ref.]
R. E. Lg.

Behnke, A. R., und T. L. Willmon, **Abgabe von gasförmigem Stickstoff und Helium aus dem Körper bei Ruhe und Arbeit.** (Amer. J. Physiol. **131**, 619, 1941.)

Es ist überraschend, daß unter höherem Druck von He 40 Proz. mehr aufgenommen werden als von N und daß doch nachher He fast doppelt so rasch wieder abgegeben wird. Vom fettreichen Knochenmark wird der aufgenommene N erst nach etwa 12 Stunden abgegeben. [Die Taucherkrankheit wird zurückgeführt auf Sprengwirkungen des plötzlich wieder gasförmig werdenden N in den Geweben. Bei Walen soll das aufgehoben sein durch N-bindende Bakterien des Blutes. Ref.] R. E. Lg.

Hecht, E.-Leiden, Holland, **Zur Kenntnis der Blutgerinnung, III.** (Acta med. scand. **109**, 81, 1941.)

Entgegen manchen Äußerungen anderer Forscher wird festgestellt, daß Vitamin C in vitro nicht fördernd, mit zunehmender Konzentration sogar hemmend auf die Blutgerinnung wirkt. Letztere Wirkung ist bei der freien Askorbinsäure stärker als beim neutralen Na-Salz, dem Redoxon. R. E. Lg.

Levander, G.-Köping (Schweden), **Über Knochenregeneration.** (Klin. Wschr. **20**, 40, 1941.)

Es war anzunehmen, daß von einem in ein Weichteil verpflanztem lebendem Knochenstück, das zu einer Knochenbildung Anlaß gibt, ein löslicher Stoff abgegeben wird, der sich mit den Gewebssäften auf die Umgebung überträgt. Ein solcher Stoff ließ sich durch alkoholischen (nicht wässerigen) Auszug aus lebenden Knochen gewinnen. Er wandelt bei Injektion das unspezifische Mesenchymgewebe in Knochengewebe um. [Nach Acta chirurg. scand. **83**, 545, 1940, läßt sich ein derart wirkender Stoff aus dem osteoblastenfreien Knochenmark gewinnen. Neben dem Chemischen mag auch ein Physikalisches, dem Organisationsfeld von Seemann entsprechendes, mitwirken.]
R. E. Lg.

Becher, E.-Frankfurt a. M., **Über das Verhalten des Rhodans im Blut bei Krankheiten.** (Klin. Wschr. **21**, 1, 1942.)

Die nach seiner Stellung in der Hofmeister-Reihe von einigen Kolloidforschern erwartete Blutdrucksenkung muß noch als umstritten bezeichnet werden. Intravenöse Gaben von Kalziumrhodanid bringen zwar anfangs eine Senkung. Später erfolgt aber ein geringer Anstieg. Intravenöse Gaben von Natriumrhodanid führten beim Hunde nur zum Anstieg. R. E. Lg.

Wöhlisch, E.-Würzburg, **Thrombosebereitschaft, Antithrombingehalt und Eiweißspektrum des Blutes.** (Klin. Wschr. **21**, 208, 1942.)

Beim roten Thrombus ist seit Virchow immer ein echter Gerinnungsvorgang des Blutes angenommen worden. Nachdem das lange Zeit für den primär entstehenden weißen Thromus bestritten worden war, mehren sich jetzt die Beweise, daß auch hier Gerinnung vorliegt. Das zum Verkleben der Plättchen führende „Profibrin" ist nach Heußer die durch Thrombineinwirkung aus dem Fibrinogen hervorgehende lösliche Vorstufe des Fibrins. — Einen gewissen Schutz gegen die gerinnungs- und damit

thromboseauslösende Wirkung des Thrombins bietet der Gehalt des strömenden Blutes an Antithrombin. Wöhlisch weist nach, daß bei Thrombosegefährdung zugleich mit einer Verminderung des Albumins eine solche des Antithrombins vorhanden ist.

Landsberg hat vermutet, daß die Antithrombinfunktion des Blutes auf einer inaktivierenden Bindung des Thrombins an Serumalbumin beruht. Dafür bringt Wöhlisch Beweise. Die Wirkung der Globuline ist sehr viel geringer als die des Albumins. R. E. Lg.

Kiese, M.-Berlin, **Die Bestimmung von Verdoglobin im Blute.** (Klin. Wschr. **21**, 565, 1942.)

Bei der kolorimetrischen Bestimmung der grünen Blutfarbstoffderivate, welche durch ihr Auftreten auch nach Gaben von Sulfanilamid (Wo. Heubner) erneute Bedeutung bekommen haben, störten nicht nur die Stromata (Membranen) der Erythrozyten, sondern auch die Heinzschen Körperchen, d. h. resistenten Umformungen der Membranen, die durch manche Blutgifte entstehen. Letztere werden in der zulässigen Zeit auch bei der Hämolyse durch Saponin nicht hinreichend beseitigt. Der kolloidchemische Teil des neuen Verfahrens besteht in einer Beseitigung der Trübung durch Harnstoff. R. E. Lg.

Iványi, J., und St. Kenessey-Budapest, **Über die Wasseravidität der Rheumatiker und ihre Änderung unter der Wirkung von Schwefelbädern.** (Z. Rheumaforschg **5**, 425, 1942.)

Die Untersuchungen sprechen für die von mehreren anderen Forschern ausgesprochene erhöhte Ödembereitschaft. Ob es sich um Erhöhung der Permeabilität der Gefäßwände oder um ein vermehrtes Wasserbindungsvermögen der Gewebskolloide handelt, konnte noch nicht entschieden werden. — Die Schwefelbäder wirken wahrscheinlich auf dem Umweg über Freisetzung histaminähnlicher Stoffe in der Haut. R. E. Lg.

Berencsi, G.-Budapest, **Reizkörperwirkung im Lichte des Serumtryptophans mit besonderer Berücksichtigung der Thermalbadekur.** (Z. Rheumaforschg **5**, 486, 1942.)

Serumglobuline enthalten fast dreimal so viel Tryptophan wie Serumglobuline. Schon viele Forscher haben die Tryptophan-Bestimmung benutzt, um Aufschlüsse über die Änderungen des Gehaltes an den beiden Proteingruppen unter pathologischen und therapeutischen Einflüssen zu erhalten.

Parenterale Milchgaben erhöhen den Tryptophan-Gehalt. Speicherung im retikuloendothelialen System von elektronegativen Kolloiden wie Ag, S, Kongorot scheint eher eine Verminderung herbeizuführen. Ähnlich wirkt Histamin. Wahrscheinlich steht der Organismus bei Tryptophan-Erhöhung unter stärkerer Antigenwirkung. Werden bei einer Thermalbadekur histaminähnliche Stoffe frei, so können sie den Tryptophan-Gehalt beeinflussen. R. E. Lg.

Lundegårdh, H., **Eine neue geoelektrische Reaktion.** (Naturwiss. **30**, 144, 1942.)

Vorhergegangen war die Feststellung, daß die Plasmahaut von Wurzelzellen sauer und dadurch normalerweise negativ gegenüber der umgebenden Lösung geladen ist. Eine neu beobachtete geoelektrische Reaktion wird auf eine differenzierte Sedimentation der Ionen zurückzuführen versucht. Die negativen sinken gewöhnlich schneller als die positiven, bei denen eine stärkere Adsorption hemmend zu wirken scheint. Neben den kleinen anorganischen Ionen kommen in der lebenden Zelle große organische Ionen vor, die auf Grund ihrer Form und Schwere im Schwerkraftfeld einer bestimmten Orientierung zuneigen. Wahrscheinlich ist die neue geoelektrische Reaktion von der Nukleinsäure in den sich teilenden Zellen bedingt. Das würde auch erklären, weshalb die Schwerkraftperzeption an teilungsfähige Meristeme gebunden ist. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Die Physiologie der pflanzlichen Glukoside.** (Naturwiss. **30**, 500, 1942.)

Die Hauptfrage, ob hierin Ausscheidungs- oder Reservestoffe vorliegen, ist für die Kolloidchemie wegen ihres teleologischen Einschlags weniger bedeutungsvoll, besonders auch deshalb, weil darauf hingewiesen wird, daß Ausscheidungsstoffe im Notfall zu Reservestoffen werden können. Wichtig sind hier die Bemerkungen über das Wesen der Vakuolen. Seit nachgewiesen ist, daß die pflanzliche Stoffaufnahme nicht durch einfache, von der Vakuole aus gesteuerte Permeationsvorgänge, sondern durch komplizierte, mit reger Atmung verbundene Lebensvorgänge im Plasmaschlauch gelenkt wird, bleibt für die Vakuolen als physiologische Aufgabe nur die Osmoregulation. — Im übrigen muß man heute die Zellsaftvakuole als Ablagerungsplatz betrachten. In ihnen sind auch die Glukoside angehäuft. Sie sind meist wasserlöslich, so daß ein Austausch mit der Umgebung möglich ist. R. E. Lg.

Duspiva, F., und G. Bergold-Heidelberg, **Über Peptidase- und Phosphatasebestimmungen im Nonnen-Polyedervirus.** (Naturwiss. **30**, 604, 1942.)

Die Versuche hatten ein negatives Ergebnis. Vielleicht hängt das daran, daß das Molekulargewicht dieses Virus (200000 bis 300000) so niedrig gegenüber vielen anderen Viren ist. Vorhandensein enzymatischer Eigenschaften hätte etwas zugunsten des Lebendseins der Viren sprechen können. — Von einigen anderen tierischen Viren sind enzymatische Wirkungen von einigen Forschern behauptet, von anderen aber bestritten worden. R. E. Lg.

Fischer, A.-Kopenhagen, **Neuere Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel der Gewebezellen in vitro.** (Naturwiss. **30**, 665, 1942.)

Das Wachstum bleibt aus, wenn dem Kulturmedium die (diffusionsfähigen) Aminosäuren durch Dialyse entzogen, die dabei verlorenen anorganischen Bestandteile und Kohlehydrate aber wieder ersetzt worden waren. Die Kulturzellen vermögen nicht angebotene Eiweiße durch Abbau verwendbar zu machen. l-Zystin ist besonders wichtig. Vielleicht hat es weniger als Baustein Bedeutung, sondern als Steuervorrichtung enzymatischer Vorgänge durch seine Disulfidgruppe. d-Cystin ist unwirksam. R. E. Lg.

Bergström, S.-Stockholm, **Über die Oxydation von kolloiden Cholesterinlösungen mit molekularem Sauerstoff.** (Naturwiss. **30**, 684, 1942.)

Dabei wird Sauerstoff direkt ins Cholesterinmolekül eingeführt. Cu beschleunigt das katalytisch. Wahrscheinlich spielt diese Reaktion unter physiologischen Verhältnissen eine Rolle im Sterinstoffwechsel. R. E. Lg.

Örström, Å., und M.-Stockholm, **Über die Bindung von Kalzium in Ei und Larven von Paracentrotus lividus.** (Protoplasma **36**, 475, 1942.)

Von befruchteten Eiern wird in Seewasser Ca abgegeben, das mit Oxalat in schwach alkalischer Lösung fällbar ist (0,20 mg/cm³ Ei). Davon sind $^2/_3$ in schwerlöslicher, kolloider Form vorhanden. Normal werden 7,77 Mikromol Ca/cm³ gebunden, bei abnehmender C_H steigt die gebundene Ca-Menge besonders der befruchteten im Vergleich zu unbefruchteten Eiern bis maximal 11,7 Mikromol. Nach der Befruchtung hält sich die gebundene Menge 15 Std. konstant, um dann bis in 40 Std. auf das zehnfache der unbefruchteten Eier zu steigen. —r.

Biebl, R.-Wien, **Wirkung der UV-Strahlung auf Allium-Zellen.** (Protoplasma **36**, 491, 1942.)

Die letale Strahlendosis ist für Zellen der Innenepidermis übereinstimmend, nimmt aber bei jenen der Außenepidermis der Zwiebelschalen wie die Wanddicke ab. Für die Innenepidermis ergeben sich als kennzeichnende Nekrosebilder erhöhte Wasserpermeabilität, verminderte Viskosität (zufolge Plasmolyseverhalten, Reaktion beim Zentrifugieren) und durch Vakuolenkontraktion sichtbar werdende Plasmaquellungen. Eine Beeinflussung der Strahlenresistenz durch $CaCl_2$ (hierbei mannigfaltige Plasmolyseerscheinungen: zellsaftgefüllte Tonoplastenblasen, Lochbildungen, Eindellungen und netzartige Durchbrechungen des Protoplasmas) oder Kaliumoxalat ist nicht gelungen; durch dest. Wasser wird das Absterben beschleunigt. —r.

Schumacher, W., **Lebensströme in der Pflanze.** (Chemie **55**, 251, 1942.)

Bei der Aufnahme von Nährstoffen aus dem Boden durchzieht ein „Transpirationsstrom" die Pflanze, der mehrere Liter in der Stunde durchlaufen kann. (Ein Strom mit Kohlehydraten und Reservestoffen geht umgekehrt von den Blättern nach unten.) Der aufsteigende Strom kann durch Ersatz der Nährlösung durch Fluoreszein und UV-Beleuchtung innerhalb der Pflanze verfolgt werden. Er ist lokalisiert in den Siebröhren der Leitbündel. Die Zellwände scheinen kaum Widerstand zu leisten. Trotz der Schnelligkeit der Bewegung rechnet Schumacher mit einem Diffusionsvorgang. R. E. Lg.

Freudenberg, K., **Die spezifischen Stoffe der Blutgruppen.** (Chemie **55**, 253, 1942.)

Während A-Blut des Menschen (d. h. mit Blutgruppe A) mit A-Blut oder B-Blut mit B-Blut ohne auffällige Änderungen gemischt werden kann, tritt bei Mischung von A-Blut mit B-Blut Verklumpung der roten Blutkörperchen ein. Der noch in einer Verdünnung von 1:20 Milliarden wirksame Stoff der A-Gruppe besteht in der Hauptsache aus einer hochmolekularen Verbindung eines gewöhnlichen Zuckers (Galaktose), einem N-haltigen Zucker (Azetyl-glukosamin) und gewissen Aminosäuren. [Danach scheint es, daß nur wenige Punkte der Erythrozytenoberfläche damit besetzt zu werden brauchen, um die koagulationsähnliche Wirkung hervorzurufen.] R. E. Lg.

Kny, W.-Rostock-Marienehe, **Zur Schweißerkrankheit.** (Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. **11**, 369, 1942.)

Die Entstehung von nebelförmigen Metalloxyden ist nachgewiesen worden. Koelsch hat von Eisenlunge gesprochen. Die anderen Autoren stellen aber Leberstörungen und damit zusammenhängende Störungen des Glykogen-Stoffwechsels fest. Beim Leichtmetallschweißen kommen auch Fluoride ins Aerosol. Nach den günstigen Erfahrungen, welche man mit der Fluorid-Therapie des Basedow gemacht hat, sollte ein Fluorgehalt des Staubes für den Glykogenstoffwechsel günstig sein. Jedoch waren die Leberschädigungen bei den Leichtmetallautogenschweißern nicht geringer als bei den Stahlautogen- und den Arcotomschweißern. Vielleicht ist die Fluormenge zu gering. R. E. Lg.

Brentano, C.-Berlin, **Der Glykogenzerfall bei experimenteller Terpentinölentzündung und seine Heilbarkeit durch Insulin-Traubenzucker.** (Zbl. inn. Med. **63**, 385, 1942.)

Die Entstehung von Glykogen aus Glukose ist kolloidchemisch bedeutsam, weil hier ein niedermolekularer Zucker in einen kolloiden übergeht. Bei der eitrigen Entzündung durch subkutane Terpentinöl-Injektion, welche Brentano beim Kaninchen hervorrief, fällt die Fähigkeit, aus verfütterter Glukose Glykogen im Muskel und Leber abzulagern. Injektion eines Gemisches von Insulin und Glukose stellt die Fähigkeit der Muskulatur zur Synthese des kolloiden Glykogens wieder her. Wahrscheinlich wirkt das Terpentinöl durch Entstehung adrenalinähnlicher Stoffe aus dem Eiweißzerfall im Entzündungsherd. R. E. Lg.

Lettré, H.-Berlin, **Hemmstoffe des Wachstums, insbesondere Mitosegifte.** (Forschg. Fortschr. **18**, 309, 1942.)

Das Zusammenspiel von Stoffen, welche das Wachstum fördern und hemmen, ist besonders durch den Hinweis von R. Kuhn klar geworden, wonach Sulfonamide den für Bakterien notwendigen Wuchsstoff p-Aminobenzoesäure beeinflussen. — Die vom Kolchizin bekannte Mitosehemmung ist auch beim oxydierten Adrenalin zu beobachten. Wahrscheinlich hat das auch unter physiologischen Verhältnissen Bedeutung, so daß es oft richtiger wäre, von Mitosereglern statt von Mitosegiften zu sprechen. R. E. Lg.

Levitt, J., und D. Siminowitsch, **Das Verhältnis zwischen Frostresistenz und dem physikalischen Zustand des Protoplasmas, I., II.** (Canad. J. Res. **18** C, 550, 1940 und **19** C, 9, 1941; Bot. Zbl. N. F. **36**, 9 und 10, 1942.)

Wahrscheinlich ist das Protoplasma der frostresistenten Zellen stärker hydratisiert. Seine Grenzschichten werden erst verzögert mit der Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften auf den Wasserentzug hin zu reagieren. R. E. Lg.

Hecht, E., **Über die hämophile Thrombinbildung.** (Acta brev. Neerland. **12**, 68, 1942.)

Bei Normalblut wird bis zum Zeitpunkt der Gerinnung sehr rasch die Bildung einer maximalen Thrombinmenge erreicht. Sie verschwindet bald wieder. Bei Hämophilieblut wird stoßweise und sehr langsam im ganzen wahrscheinlich mehr Thrombin gebildet. Auch hier wird zum Gerinnungszeitpunkt eine maximale Thrombinmenge erreicht. In den mikroskopischen Schnitten fixierter und eingebetteter Koagula von Normal- und Hämophilieblut zeigen letztere wahrscheinlich nur infolge der verzögerten Gerinnung schichtförmige Anordnung der Fibrinlamellen. R. E. Lg.

Umrath, K.-Graz, **Zur Theorie der Polarisation an lebenden Zellen.** (Protoplasma 36, 584, 1942.)

Nach den theoretischen Auswertungen von Messungen des Wechselstromwiderstandes lebender Zellen bei verschiedenen Frequenzen treten an der Zellgrenzschicht zwei Polarisationskomponenten auf, nämlich eine vom Charakter einer elektrostatischen Kapazität und eine durch Konzentrationsänderungen bedingte; bei letzterer Komponente handelt es sich wohl nicht um von E. Warburg und W. Nernst diskutierte Änderungen der Salzkonzentration, sondern um diffusionsartige Bewegungen orientierter polarer, grenzflächenaktiver Molekeln der Grenzschicht durch den Strom. Nach den vorliegenden Versuchen erfolgen in der Grenzschicht während des Erregungsvorganges ein den Aktionsstrom bedingender Abfall des Potentials, eine anfangs starke, dann über lange Zeit verminderte Abnahme des Widerstandes und eine Abnahme der elektrostatischen Kapazität um $^1/_4$ bis $^1/_3$ und bei der erwähnten andern Komponente eine veränderte (in der Zeit nach dem Aktionsstrom wenigstens bei Nitella verminderte) Diffusion. —r.

Aschoff, L., **Über das Granulationsgewebe.** (Scientia 36, 146, 1942.)

Es wird die bisher ungenügend durchgeführte Unterscheidung zwischen einer durch Quellung veranlaßten Verdickung der Kollagen- und Retikulumfasern und deren Neubildung beanstandet. Im Gegensatz zu Eppingers „seröser Entzündung" unterscheidet Aschoff grundsätzlich zwischen der ödematösen und der entzündlichen Durchtränkung des Gewebes. Beim Ödem herrscht die Quellung vor.

Die Beteiligung der Mastzellen an der Neubildung der kollagenen Fasern ist noch umstritten. Auch im Granulationsgewebe kann man feststellen, daß kollagene Fasern sich außerhalb der Zelle bilden. Jedoch sind die Zellen dabei nicht unbeteiligt. — Die Beziehungen der elastischen Fasern zu den kollagenen sind noch ungeklärt. R. E. Lg.

Runnström, J.-Stockholm, **Zur Physiologie der Entwicklungserregung des Seeigeleis.** (Scientia 36, 149, 1942.)

Schrifttums-Übersicht. — Schon vor dem Eindringen der Samenzelle in das Ei finden Nachwirkungen statt. Ein vom Ei abgesonderter Wirkstoff (Gynogamon) ist nach Hartmann und Kuhn schon in einer Verdünnung 1:2,5 Milliarden wirksam. Diese Wirksamkeit steigert sich noch, wenn eine Symplexbildung mit hochmolekularen Trägern vorherging. Die chemische Natur einiger Gynogamone ist ermittelt.

Eine bei Dunkelfeldbeobachtung erkennbare Veränderung der Lipoide der Eirinde begleitet das Eindringen der Samenzelle. Später erfolgen durchgreifende Veränderungen der Eiweißstoffe. Linearproteine treten zu einem Gelgerüst zusammen und bedingen dadurch eine starke Viskositätssteigerung der Eirinde. Als A. Mirsky (Science 84, 333, 1936) Seeigeleier bei —80° C gefrieren und dann im Vakuum bei —25° C trocknen ließ, konnte er mit 1 n KCl-Lösung 83 Proz. der Proteine aus unbefruchteten Eiern ausziehen, dagegen höchstens 72 Proz. aus den befruchteten. Bei der Gelbildung schafft vielleicht eine teilweise Befreiung von Lipoiden neue Haftpunkte für die Linearproteine. Nach Runnström (1928) sind die veränderten Linearproteine auch beim Aufbau der Spindel und der Polstrahlungen beteiligt. — Weiterhin werden die Veränderungen der Oxydationsverhältnisse untersucht. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Meldau, R.-Berlin, **Zur Kenntnis des Luftplanktons.** (Staub 14, 317, 1940.)

Das Wort „Staubwolke" hebt die Abgrenzung gegen die Umgebung und das lichtschluckende Verhalten hervor, „Aerosol" den gleichmäßigen Aufbau und die Haltbarkeit, „Großionen" die wesentlichen Träger der Luftelektrizität. „Luftplankton" soll betonen, wie wenig uns über die Staubformen und ihre schwankende Verbreitung bekannt ist. — Radius und Fallgeschwindigkeit werden nach K. Büttner (1939) angegeben:

Große Mittelionen . .	10 mμ	0,04 cm/h
Langevin-Ionen . . .	40 mμ	0,3 cm/h
Ultra-Großionen . . .	100 mμ	0,7 cm/h
Feiner Industriestaub .	2500 mμ	360 cm/h

Wegen der meist höheren Dichte der Teilchen sind die durch Verkehr und Gewerbe beigesteuerten Anteile des Luftplanktons im Verhältnis viel kleiner als die aus der Pflanzenwelt stammenden, die oft noch mit Schwebeorganen ausgerüstet sind.

Die synthetische Herstellung von gewerblichem Luftplankton gelingt besonders mit trocken arbeitenden Schwingmühlen. Es entstehen dabei unerwartet leicht auch submikroskopische Teilchen, die wenig zusammenfallen.

Man hatte bisher geglaubt, die nichtfaserigen Anteile des Staubes aus Textilbetrieben als Verunreinigungen auffassen zu müssen. Beim Vermahlen von Wolle, Baumwolle, Kunstseide usw. mit der Schwingmühle treten aber viele körnige Anteile auf. Je nach der Textilart lassen sie sich mikroskopisch unterscheiden. — Die Abhandlung enthält eine Anzahl elektronenmikroskopischer Staubaufnahmen von verschiedenen Kohlen, Rußen, Steinen und Erden. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Sauerwald, F., **Der heutige Stand der Metallkeramik (Pulvermetallurgie).** (Metallwirtsch. 20, 648 und 671, 1941.)

In Anlehnung an den Sprachgebrauch in der Oxydkeramik wird vorgeschlagen, von Sintern nur dann zu sprechen, wenn ein Teil verflüssigt wird, von Fritten dann, wenn die Verfestigung ohne teilweise Verflüssigung erfolgt. Die hierzu brauchbaren Metallpulver können entstehen durch

1. Reduktion von Oxydpulvern.
2. Mechanische Zerkleinerung durch Druck oder Schlag, z. B. in Temperaturbereichen besonderer Sprödigkeit.
3. Dissoziation von gasförmigen Metallverbindungen, z. B. von Karbonylen.
4. Elektrolytische Abscheidung in Pulverform.
5. Mechanische Zerkleinerung durch Schneidwirkung.
6. Kondensation von gasförmigem Metall.
7. Zerstäubung flüssiger Metalle, z. B. nach dem Prinzip von Schoop.
8. Abscheidung durch Ausfällung aus Lösungen

R. E. Lg.

Fischer, H., und K. Voss-Berlin-Siemensstadt, **Über Diffusionsvorgänge an galvanisch verkupfertem Zink und Zinklegierungen.** (Korros. Metallsch. **17**, 377, 1941.)

In die 3—10 μ dicken Kupferschichten war nach einjährigem Lagern bei Zimmertemperatur noch kein Zn eindiffundiert. Bei längerer Erwärmung auf 100° C ist sie aber bemerkbar. Sechstägige Erhitzung auf 100° C ließ den Cu-Überzug unsichtbar werden. Dünne galvanisch aufgetragene Zwischenschichten von Ni, Pb oder Fe verhindern diese Diffusion. R. E. Lg.

Nachtigall, E.-Bitterfeld, **Aluminium-Spritz- und Preßguß-Legierungen unter besonderer Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens.** (Gießerei **1942**, 23.)

Auch hier kann nur der kleine Teil referiert werden, welcher Oberflächenerscheinungen betrifft. Bei Al-Legierungen erweist sich das modifizierte Bauer-Vogel-Verfahren besonders wertvoll, wonach die natürliche (schützende) Oxydschicht des Al durch kurzes Eintauchen in eine heiße Soda—Na-Chromat-Lösung von 0,2 μ auf 2 bis 4 μ verdickt wird. Natürlich gehört auch das Eloxal-Verfahren dazu.

Beim Zusammenbau von Al-Legierungen mit einigen schwermetallischen Werkstoffen ist die gefährliche Kontaktkorrosion durch gute Isolierung zu verhindern, sofern nicht ein Ölfilm den Zutritt von Luft und Feuchtigkeit verhindert. Gegen Zn, Cd und, soweit es sich um Cu-freies Al handelt, auch gegen Mg bedarf es keiner Abdichtung. In anderen Fällen hilft eine gute Lackierung, ein säurefreies Dichtungsmittel oder eine Zwischenlage aus indifferentem Kunststoff oder gewachstem Textilstoff. Verbindungsschrauben oder Nieten aus Schwermetall können vor dem Einbau in Lack getaucht, verzinkt bzw. verkadmet oder durch eingezogene Kunststoffbüchsen vom Leichtmetall getrennt werden. R. E. Lg.

Hedvall, J. A., und O. Jönsson-Göteborg, **Über den Einfluß von Ultraschall auf die Geschwindigkeit von Anlaufreaktionen von Kupfer.** (Naturwiss. **29**, 726, 1942.)

Der Unterschied im Schwingungszustand des Metalls und der Reaktionsschicht bei der Einwirkung von J_2- oder H_2S-Dampf führt zu Rissen, durch welche der Fortschritt der Reaktion beschleunigt wird. R. E. Lg.

Mahl, H., und I. N. Stranski, **Über Ätzfiguren an Al-Kristallflächen, I.** (Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 319, 1942.)

Untersuchung des würfelförmigen Reliefs einer mit Säuren geätzten Oberfläche von Al-Kristallen mit dem elektrostatischen Elektronenmikroskop nach dem Abgußverfahren. Die Ätzfiguren entstehen nicht durch ein Reagieren des Al selber, sondern durch Ablösen einer dünnen Schicht eines Oberflächenoxyds [Ähnlich hat G. Schott (1925) das Mattätzen des Glases durch Flußsäure auf die Mitwirkung dünner unlöslicher Fluoridschichten zurückgeführt. Ref.] R. E. Lg.

Stranski, I. N.-Breslau, **Zur Deutung der Ätzfiguren an Aluminium-Kristallflächen.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 105, 1942.)

Der Auflösungsvorgang der für die Ausbildung des beim Säureätzen entstehenden Reliefs maßgebenden Oxydoschicht hat man sich folgendermaßen vorzustellen: Die zweidimensionale Oxydschicht, welche auf Kosten des O-haltigen Lösemittels entsteht, ist kristallographisch dem Al-Gitter angepaßt. Ihre Bildungsgeschwindigkeit muß so groß sein, daß sie mit ihrer fortschreitenden Auflösung Schritt hält. Das Lösungsmittel greift den Kristall an, indem es die monomolekulare Oxydschicht gewissermaßen vor sich her treibt. Wo die Oxydschicht am leichtesten angreifbar ist, wird das Metall am stärksten angegriffen. Selbstverständlich müssen als Kathode wirkende Stellen vorhanden sein, um den elektrischen Ausgleich zu besorgen. Unvermeidbare Spuren von edleren Metallen werden das bei Einkristallen tun. — Diese Vorstellungen sind auf manche andere Korrosion zu übertragen. R. E. Lg.

Weiner, R., und F. Halla-Frankfurt a. M., **Gibt es eine Bedeckungstheorie der Passivität?** (Z. Elektrochem. **48**, 361, 1942.)

Die in zahlreichen Veröffentlichungen von W. J. Müller vertretene Anschauung über die Bedeutung der Salzschicht bei der anodischen Passivierung eines Metalls wird hier unter Hinweis auf die vielen notwendigen, aber unbewiesenen Hilfshypothesen abgelehnt. Aus den Versuchen von W. J. Müller selbst läßt sich aber der Schluß ziehen, daß die Passivierung der primäre Vorgang, die Salzbedeckung ein sekundärer ist, also umgekehrt, wie es Müller meinte. Die Einwände sind deshalb wichtig, weil man begonnen hat, die Theorie von Müller auch zur Deutung der Sparbeizen und der Phosphatierung heranzuziehen. [Damit würde das Ergebnis einer fast lebenslänglichen Arbeit zusammenbrechen.] R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Schlieren im Glas.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **75**, Nr. 29—38, 1942.)

Schlieren sind das Ergebnis einer unvollkommenen Mischung von ähnlich gearteten Stoffen ineinander, die im Begriff stand, sich physikalisch über Fließ- oder chemisch über Lösungsvorgänge bis zur Homogenität zu vollziehen.

Die waben- oder zellförmige Gestalt glasiger Einschlüsse im Glas ist oft als Urform der Schliere anzusehen, die sich erst nachträglich in strähnige Gebilde verwandelt. Ein Modellversuch mit Polystyrol, in der ein rotgefärbter Tropfen zur fadenförmigen Schliere ausgezogen ist, zeigt die Möglichkeit der Rückbildung zum Tropfen.

Schlierenschwund kann herbeigeführt werden durch Diffusion, besonders aber durch mechanische Deformation (Wo. Ostwalds Diformation). Die an sich störenden Luftblasen tragen bei ihrem Aufstieg in der Schmelze stark zur Homogenisierung bei.

Bei der Verschmelzung zweier gleicher Glasflocken können die ehemaligen Oberflächen chemisch so verändert sein, daß Keime für eine frühzeitigere Entglasung geschaffen sind.

Große Bedeutung schreibt Jebsen-Marwedel den Grenzflächenspannungen zu. — All dieses wird durch 45 sehr anschauliche Mikroaufnahmen gekennzeichnet. R. E. Lg.

Schardin, H., und G. Stamm, **Prüfung von Flachglas mit Hilfe eines farbigen Schlierenverfahrens.** (Glastechn. Ber. **20**, 249, 1942.)

Besprechung der Fehlermöglichkeiten des Flachglases, vor allem des Keilfehlers, der sog. „Optik“ (Welligkeit), die für beide Flächen gleichmäßig oder

ungleichmäßig auftreten kann (veränderliche Dicke). Grundsätzliches über die Lichtablenkung durch Tafelglas und ihre Bewertung. Die Verff. geben einen Überblick über den Stand der bisherigen Verfahren (vornehmlich wird die Toeplersche Schlierenanordnung berücksichtigt). Sodann werden Anordnungen beschrieben, die Prüfverfahren solcher Art erlauben, daß gleichzeitig eine Kennzeichnung der Lichtablenkung möglich ist. Hervorzuheben ist das farbige „Gitterblendenverfahren", das den Vorteil aufweist, mittels genau festgelegter Farben der Gitterblende eine bestimmte Lichtablenkung genau zu kennzeichnen, was noch durch Wahl einer periodischen Folge von Farbtönen erleichtert wird. Außer diesem wird das gleichfalls von den Verff. entwickelte „Prismenverfahren" geschildert, das an Empfindlichkeit das Gitterblendenverfahren übertrifft. Die durch eine besondere farbige Gitterblende erreichte Kennzeichnung der Ablenkungsgröße für Licht des Flachglases wird nunmehr durch ein Prisma erzielt, das eine stetige Farbtonfolge gewährleistet. Was beim Toeplerschen Schlierenverfahren die stetigen Welligkeitsänderungen sind, das bedeuten die stetigen Farbänderungen, die man wesentlich besser erkennen kann. Lichtablenkungen von einigen Sekunden können erfaßt werden. — Darlegung der Arbeitsweise der Verfahren an Beispielen: Spiegelglas, Mehrschichten-Panzerglas (Kombination mit organischem Glas), verschiedene Sorten Tafelglas usw. an Hand ausgezeichneter Farbaufnahmen. — Die Möglichkeit der Ermittlung der Oberflächenform von Flachglas oder spiegelnden Flächen auf Grund des farbigen Schlierenverfahrens (aus Kurven konstanter Ablenkung) wird mathematisch abgeleitet. — Die beschriebenen Verfahren dürften wohl für die Beurteilung der (anorganischen und organischen) Gläser vom anwendungstechnischen und technologischen Standpunkt noch große Bedeutung erlangen. Hans Freytag (Frankfurt a. M.).

g) Kautschukchemie.

Kluckow, P.-Berlin-Dahlem, **Härteprüfung von Weichgummi.** (Kautschuk **18**, 81, 1942.)

Da der mit einem abgestumpften Kegel als Eindringkörper ausgestattete Gummihärteprüfer nach Shore zu ungenau arbeitet und vor allem keine reproduzierbaren Werte liefert, wird die Einführung des Taschenprüfgerätes nach DIN DVM 3503 mit einer Kugel als Eindringkörper vorgeschlagen. Zwar lassen sich die so erhaltenen Ergebnisse nicht direkt mit den Shore-Werten vergleichen, doch sind die mit einer 5 mm und 10 mm Kugel gewonnenen Ergebnisse ineinander umrechenbar, und ferner sind sie infolge der Eichbarkeit des Prüfgerätes reproduzierbar.

H-J. Orthmann.

Gaade, W., und R. Houwink, **Temperaturmessungen an Schwammgummikissen II.** (Kautschuk **18**, 86, 1942.)

Im weiteren Verlauf der Messungen werden Schwammgummimatratzen in gleicher Weise untersucht. Wenn auch hier der Temperaturanstieg geringer war, so war die nach 8 Stunden eingestellte Gleichgewichtstemperatur der einer Baumwollmatratze vollkommen gleich. Ebenfalls ergab der Vergleich eines mit Federn gefüllten Kopfkissens mit einem Schwammgummikissen ein entsprechendes Ergebnis. H-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Ssokolow, I. I., **Röntgenographische Untersuchung der Gelatinestruktur.** (Colloid. J. **6**, 99, 1940.)

Thermisch abgebaute Gelatine, die keine Gallerte mehr gibt, erweist sich als amorph. Bei der Behandlung der unabgebauten Gelatine mit Formaldehyd treten keine neuen Interferenzen auf, wohl aber nach der Behandlung mit Säuren oder Alkalien. R. E. Lg.

Heymann, F., **Solvatation der Gelatine.** (J. physic. Chem. **45**, 1143, 1941.)

Zu den vielen Definitionen des an Gelatine „gebundenen" Wassers sollte sich hier auch noch die Wassermenge gesellen, welche eine (dilatometrisch zu bestimmende) Volumverminderung des quellenden Systems herbeiführt. Jedoch fehlt dem Verfahren noch die Reproduzierbarkeit. [Verschiedener Gehalt der Gelatinearten an Gelatose? Ref.] — Auch in Mischungen von Wasser und Alkohol wurde die Volumkontraktion der Gelatine bestimmt und im Gegensatz zu Kruyt nicht auf Wasserentzug durch den Alkohol zurückgeführt. Vielmehr soll Alkohol zugleich mit dem Wasser adsorbiert werden. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Caesar, G. V., und M. L. Cushing, **Das Stärkemolekül.** (J. physic. Chem. **45**, 776, 1941.)

Während das für Zellulose angegebene Molekülmodell im wesentlichen geradkettig (linear) ist, wird das für Amylose als schraubenförmig angenommen. R. E. Lg.

Schwabe, K., und L. Hasner, **Molekulargewichtsbestimmungen an Ligninsulfosäuren durch Dialyse.** (Cellulosechemie **20**, 61, 1942.)

Durch fraktionierte Dialyse mit Membranen verschiedener Durchlässigkeit ließen sich aus ligninsulfosaurem Ammonium 3 Fraktionen herstellen mit Molekulargewichten von 300 bis 400, von 1500 bis 2000 und von etwa 20000. Die Fraktionen unterscheiden sich auch im Methoxyl- und Schwefelgehalt. Der Einfluß der Kochung auf die Molekulargewichte ist noch nicht festgestellt. R. E. Lg.

Hajo, H., **Der Abbau der Zellulose durch Pilze und Bakterien.** (Melliand Textilber. **23**, 425, 1942.)

Um Zellulose verwerten zu können, müssen Pilze und Bakterien sie erst durch die von ihnen produzierten Enzyme entsprechend abbauen. Zellulase hydrolysiert native Zellulose bis zur Stufe der Zellobiose. Dann beginnt die Tätigkeit der Zellobiase, welche Abbau der Zellobiose zu Glukose schafft. Zellulase wirkt zwischen 20 und 70° C, während die Zellobiase ihre Tätigkeit bei 67° einstellt. Zwischen 67 und 70° wird also nur Zellobiose erhalten. — Die weniger hochpolymere gefällte Zellulose wird wesentlich leichter abgebaut. Auch Lichenase greift sie an. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Hetzer, J., **Alte und neue Schäum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs-, Dispergier- usw. Mittel.** (Seifensieder-Ztg. **69**, 83, 100, 125, 137, 153, 170, 189, 1942.)

Die als „Netzstoffe" wirkenden Textilhilfsmittel haben, trotz verschiedenartiger chemischer Konstitution, folgende Eigenschaften gemeinsam: sie bilden mit Wasser mehr oder weniger leicht echte oder kolloide Lösungen, sie vermögen die Oberflächenspannung

des Wassers herabzusetzen und haben ein mehr oder minder hohes Schäum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs- und Dispergiervermögen. Zu den „Netzstoffen" gehören die Seifen, die Türkischrotöle, Schwefelsäureester, Sulfosäuren, Sulfonierungsprodukte aliphatischer, zykloaliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, Alkoholsulfonate, Alkoholpyrophosphate, Äthylenoxydderivate, quaternäre Ammoniumbasen und -salze. Zunächst werden die wichtigsten Seifenfettsäuren und ihre Eigenschaften behandelt. Seifen sind Salze höherer aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter, auch Oxygruppen enthaltender Karbonsäuren mit 10—20 Kohlenstoffatomen im Molekül mit anorganischen oder organischen Basen. Die wichtigsten Fettrohstoffe, die zur Seifenherstellung Verwendung finden, werden in einer Tabelle zusammengefaßt. Zu den Seifen gehören auch die Resinate, d. h. Salze der Harzsäuren (hydroaromatische Karbonsäuren). Die Vorteile der Seifen sind gute Wasch-, Netz- und Reinigungswirkung, nachteilig ist ihre Härte- und Säureempfindlichkeit, alkalische Wirkung und begrenzte Haltbarkeit. In einer Tabelle wird eine Übersicht über die im Handel befindlichen Seifen und ihre Handelsbezeichnungen gegeben. Die Türkischrotöle, die durch Sulfonieren von Fetten, Ölen und Fettsäuren erhalten werden, haben eine wesentlich bessere Kalk- und Säurebeständigkeit als die Seifen. Die gewöhnlichen und verbesserten Türkischrotöle sowie die daraus gewonnenen kondensierten Produkte werden tabellarisch wiedergegeben. Die Mineralölsulfosäuren (Naphtha- und Naphthensulfosäuren) dienen meist zur Herstellung von Mineralölemulsionen für Schmälzmittel usw. Auch die Ligninsulfosäuren der Sulfitzelluloseablauge finden als Textilhilfsmittel Verwendung. Aromatische Sulfosäuren, die keine Alkylgruppen enthalten, haben kein besonderes Netzvermögen und keinerlei Waschkraft. Alkylierte aromatische Sulfosäuren zeichnen sich durch große Härte- und Säurebeständigkeit aus und besitzen ein starkes Schäum-, Netz- und Dispergiervermögen, jedoch fehlt ihnen, ebenso wie den Türkischrotölen, das typische Waschvermögen der Seife.

W. G. Be.

Widaly, **Mersolat-Waschpulver.** (Seifensieder-Ztg. **69**, 106, 1942.)

Unter Mersolat versteht man das verseifte Mersol, (Paraffinsulfochlorid). Dieses ist sehr hygroskopisch, die Herstellung des Mersolat-Waschpulvers bereitet deshalb viele Schwierigkeiten. Es wird empfohlen, zunächst getrennt Mersolat, Wasserglas und die Hauptmenge kalz. Soda einerseits, andererseits Zelluloseprodukt (z. B. Tylose), restliche Soda und übrige Salze zu vermischen. Beide vollkommen getrockneten Mischungen werden später vereinigt und gemahlen.

W. G. Be.

Heidebroek, E.-Dresden, **Untersuchungen über den Strukturzustand von Ölfilmen in engen Spalten. Auszug aus dem Vortrag von Prof. Heidebroek.** (VDI.-Ausschuß „Zähigkeit und Plastizität", 1942.)

In den Ansätzen der hydrodynamischen Schmiertheorie erscheint die Zähigkeit η als einzige physikalische Größe; alle anderen Rechnungsgrößen sind rein geometrischer Natur. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck läßt sich nur mit einer für praktische Rechnungen kaum tragbaren Komplikation der Ansätze berücksichtigen, sofern im übrigen die Voraussetzungen für die Anwendung der hydrodynamischen Strömung (Kontinuitäts-Strömung) überhaupt gegeben sind. Diese liegen im allgemeinen nur bei reinen Gleitlagern vor. Sehr zahlreiche Versuche mit solchen ergeben indessen, daß mit zunehmender Belastung oder stark abnehmender Geschwindigkeit die nach den Ansätzen der hydrodynamischen Theorie sich ergebende engste Spaltweite in eine Größenordnung gerät, bei der Oberflächenwirkungen der angrenzenden Metalle, im wesentlichen Adsorptionskräfte und davon ausgehende Orientierungsvorgänge die Struktur des Ölfilms so sehr beeinflussen, daß die „Zähigkeit" als physikalische Größe dessen Zustand nicht mehr eindeutig definiert. Diese Veränderung, auch „Mischreibung" oder „Grenzreibung" genannt, wird äußerlich in einer stetigen Veränderung der μ-Kurve sichtbar. Der Verlauf dieser Kurven wird vom Vortragenden kritisch erörtert, wobei festgestellt wird, daß sich die Ursache für die dabei auftretenden Unterschiede hydrodynamisch nicht mehr deuten läßt, sondern nur mit molekular-physikalischen Erscheinungen, d. h. mit Strukturänderungen des Ölfilmes.

Die Schmiervorgänge in Gleitlagern bilden aber nur einen geringen Teil der technischen Schmiervorgänge. Sie sind durch einen kontinuierlichen Strömungszustand und Drucke bis zu 500 at max. gekennzeichnet. Ebenso häufig und wichtig sind die Schmiervorgänge zwischen wälzenden Flächen mit oder ohne überlagerter Gleitreibung (Zahnflanken, Wälzlager). Sie sind der hydrodynamischen Rechnung überhaupt nicht zugänglich, da sie nur periodisch auftreten und bis zu Pressungen von 5000—10000 kg/cm² beansprucht werden.

Um über die dabei auftretenden eigenartigen Wälz- und Abreißvorgänge an Zahnflanken Klarheit zu gewinnen, wurden sogenannte Abreißversuche durchgeführt[1]). Es sollte versucht werden, ob es auch mit rein technischen, d. h. groben Versuchsunterschieden, möglich ist, die Festigkeitseigenschaften eines Ölfilms von ähnlicher Struktur, wie sie im engen Schmierspalt vorliegt, zu veranschaulichen. Das ist, zunächst qualitativ, im vollen Maße gelungen. Sowohl für Druck-, Zug- als auch für Scherversuche ergibt sich eine Gesetzmäßigkeit der Form

$$\sigma \cdot t = \eta_z = \text{const.}$$

(σ = Spannung in kg/cm², t = Abreißzeit in sec).

Die Dimension des Wertes η_z ist demgemäß $\frac{\text{kg sec}}{\text{cm}^2}$, das ist die Dimension der „technischen" Zähigkeit.

Der Abreißvorgang kann, je nach der Belastung, auf wenige Minuten wie auf viele Stunden eingestellt werden; die Gesetzmäßigkeit $\eta_z = \sigma \cdot t = \text{const}$ bleibt stets erhalten. Man kann deshalb wohl mit Recht annehmen, daß der sog. Kontaktzustand auf eine Verfestigung des Ölfilms durch eine von den Grenzflächen ausgehende Orientierung der Ölmoleküle zurückzuführen ist. Die im freien Flüssigkeitszustand noch vorhandene, relativ große Beweglichkeit der Moleküle wird dabei verringert; es tritt eine Art quasikristalline Struktur ein. Die Untersuchungen zeigen, daß der landläufige Begriff der Zähigkeit für das Verhalten der hier in Frage kommenden zähen Flüssigkeiten in engen Spalten nicht mehr ausreicht, sondern durch Grenzflächenwirkungen beeinflußt wird.

[1]) Heidebroek und Pietsch, Untersuchungen über den Schmierzustand in der Grenzreibung. Forschung **12**, 74 (1941).

Der bisher übliche Begriff der Zähigkeit wird in der Hauptsache durch Kapillarmessungen in einer Einstoffröhre bestimmt. Es ist anzunehmen, daß in engen Spalten zwischen verschiedenen Metallen die jeweilige Paarung dieser Metalle mit dem Schmierstoff die Spaltzähigkeit bestimmt, daß es also in diesem Bereich keine werkstoffunabhängige Zähigkeit gibt. Wenn man es in solchen Grenzreibungszonen tatsächlich mit einer Art Verfestigung des Ölfilms zu tun hat, so liegt es nahe, zunächst vorstellungsgemäß auf den Werkstoff Öl Festigkeitsbetrachtungen ähnlicher Art wie bei kristallinen Körpern anzuwenden, das Verhältnis von Schub- und Zugfestigkeit zu studieren und daraus Beziehungen zu den tatsächlichen Beanspruchungen im Schmiervorgang herzustellen.
Eigenreferat.

m) Nahrungsmittelchemie.

Claasen, H., **Das Pektin und sein Einfluß auf die Saftreinigung und die Filtrierfähigkeit des Schlammsaftes.** (Zbl. Zuckerind. **50**, 221, 1942.)

Wegen des höheren Molekulargewichts ist das Pektin der reifen Rüben viel schwerer löslich als das der unreifen. Frostschaden bringt durch enzymatischen Abbau eine Erhöhung der Löslichkeit. Auf die Dispersität des Ca-Pektats, das sich bei der Vorscheidung bildet, ist das p_H kaum von Einfluß. Übersaturierung verbessert die Filtrierbarkeit wahrscheinlich deshalb, weil aus dem Ca-Pektat neben $CaCO_3$ ein niedrigmolekulares Abbauprodukt entsteht.
R. E. Lg.

Steensberg, B., und P. Thorsell-Stockholm, **Adsorption von Pharmaka an Talk.** (Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **1942**, 205.)

Das aus der Chromatographie bekannte Adsorptionsvermögen des Talks ist wenig an Wasserlösungen untersucht worden. Fast alle tablettierten Arzneimittel enthalten Talk als Schmier- oder Füllmittel. Störungen durch Adsorption waren bisher nicht bekannt. Bei der Suche nach solchen wurden sie bei dem kolloiden blutdruckregelnden Hormon Kallikrein und dem ebenfalls kolloiden gonadotropen Prinzip des Hypophysenvorderlappens gefunden, ferner bei Akridinfarbstoffen (Trypaflavin, Akriflavin). Die Widerstandsfähigkeit dieser Adsorbate ist so stark, daß dadurch die medizinische Wirksamkeit wesentlich vermindert wird.
R. E. Lg.

Peukert, M. E.-Weimar, **Die Biosynthese in der modernen Industrie.** (Forsch.-Ber. Zellwolle-Kunstseide-Ring **2**, 17, 1942.)

Da vorläufig noch keine Beziehungen zur Kolloidlehre angedeutet werden, ist nur ein kurzer Hinweis angebracht, in der Hoffnung, daß auch Kolloidchemiker sich einen Anteil an der Bearbeitung der sich entwickelnden Neuheit sichern werden.

Zu den besser bekannten und ausgenutzten Wirkungen der Mikroorganismen ist hinzugekommen die Zitronensäureerzeugung durch Gärung, Anfänge einer Fett- und Eiweißsynthese durch Mycelpilze usw., teilweise auch unter Verwendung pigmentierter Mikroben, die den Pflanzen ähnlich das Licht auszunutzen vermögen, eine Steigerung der Stickstoffassimilation aus den Knöllchenbakterien usw.
R. E. Lg.

n) Wasser.

Künzel-Mehner, A.-Bitterfeld, I. G. F. Werk Süd, **Chemisch-mechanische Wasserreinigung mit Eisenchlorid.** (Z. Ver. Dtsch. Chem. **15**, 129, 1942.)

Zur Beschreibung gelangt die Herstellung und die Eigenschaften der Eisenchloridlösung sowie das Zusetzen und Dosieren derselben. Ferner wird auf die chemische Reaktion und die damit verbundenen Vorgänge hingewiesen. Danach ist das hierbei gebildete Eisenhydroxyd der wirksame Bestandteil der Eisenchlorid-Behandlung des Wassers. Die Wirkung beruht auf der Entladung der meist negativ geladenen kolloiden Stoffe durch die positiven Eisenionen und ihrer Adsorption durch die Eisenhydroxydflocken. Dieser Entladungsprozeß geht hauptsächlich bei der Entfernung von kolloiden Färbungen vor sich, während die Entfernung der Trübungen eine direkte Adsorption an die Eisenhydroxydflocken durch deren Oberflächenanziehungskräfte darstellt. Durch allmähliches Abgeben von Wasser schrumpfen die Flocken ein, werden schwerer und sinken mit den adsorbierten Stoffen zu Boden.
D.

Kirschbaum, E., und W. Wachendorff-Karlsruhe, **Verkrustung der Heizflächen in Verdampfapparaten.** (Z. VDI.-Beiheft Verfahrenstechnik **1942**, 61.)

Die beim Eindampfen von hartem Wasser sich an der Wand gezogener Kupferrohre festsetzenden Kristallkeime fallen um so gröber aus, je träger die Verdampfung im Rohr ist. Große Strömungsgeschwindigkeit begünstigt die Bildung von Feinkorn. Mit der Größe des Korns wächst die Wärmeleitzahl.
R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Patat, F.-Höchst, **Über den Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose (nach einer Arbeit von J. Gundermann).** (Aussch. Zähigkeit u. Plastizität, VDI., 29. September 1942.)

Durch intensive Mahlung wird der Aufbau des Kristallgitters von Zucker weitgehend zerstört, was an Röntgendiagrammen verfolgt werden kann. Die Mahlung bewirkt, anders ausgedrückt, ein Schmelzen des Zuckers bei tiefen Temperaturen. Dies macht sich durch Positivwerden der Lösungswärme bemerkbar. Die Wärmetönung beim Lösen kann damit als Kennzeichen für die Leistungsfähigkeit der zum Feinmahlen benutzten Mühle dienen. Bei der praktischen Ausführung des Testes wird Zucker in Tetrachlorkohlenstoffaufschlämmung gemahlen. Verglichen wird die Mahlwirkung der Schwingmühle, Kugelmühle, Bloch-Rosetti-Mühle, wobei sich die Schwingmühle als eindeutig überlegen erweist. Der Einsatz von Kugeln aus verschiedenem Material (Porzellan, Eisen) zeigt, daß die Mahlwirkung der Dichte proportional ist. Die Kugelgröße ist ohne Einfluß auf die Mahlwirkung. In gleicher Weise kann an der Benetzungswärme die Zerstörung des Gitteraufbaues feinstgemahlener Zellulose erkannt werden. Auch an feingemahlenem Koks wurden ähnliche Feststellungen gemacht. Eigenreferat.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Küster, E.-Gießen, **Über die Vitalfärbung der Pflanzenzellen.** (Forsch. Fortschr. **18**, 292, 1942.)

Die ältere Annahme, daß sich lebende Bestandteile der Pflanzenzelle nicht färben ließen, mußte fallen. Ruhland (1912) konnte Chrysoidin in den Lipoiden des Protoplasmas lösen und speichern, Albach Malachitgrün im Zellkern, Strugger (1936) Rhodamin in den Plastiden. Mit Methylenblau oder

(dem von E. Küster 1898 eingeführten) Neutralrot angereicherte Vakuolen beeinträchtigen bei nicht allzu hoher Konzentration das Weiterleben der Zellen für Wochen nicht. Plasmolysierbarkeit, Protoplasmaströmung, Membranbildung und Mitose können nach Vitalfärbung erhalten bleiben. Anderes wird beeinflußt: Schwache Färbung erhöht (nach Hofmeister 1938) die Harnstoffpermeabilität. Stärkere setzt sie herab. Da die Farbstoffe sich hier verschieden verhalten, erwartet Küster daraus Auskünfte über das Wesen der Permeation. Die Atmungstätigkeit der Wasserpest wird durch Methylenblau um 100 Proz., durch Neutralrot um 30 Proz. gesteigert. Plasmafärber wie Eosin und Chrysoidin vermindern sie um 33 Proz.

Neutralrot wirkt (nach Küster 1927) quellend auf das Protoplasma. Denn die Vakuole gibt Wasser daran ab. Andere Farbstoffe wirken entquellend. — Die Reaktionen werden vielfach verwickelter dadurch, daß die Farbstoffe in chemische Reaktion mit Zellbestandteilen treten, z. B. mit Gerbstoffen der Vakuolen. Trübungen, größere amorphe oder kristalline Ausscheidungen können dadurch eintreten. Zuweilen sammeln sich die Niederschläge an der Vakuolenwand oder werden aus dem Zellenleib ausgeschieden.

Zu wichtigen Folgerungen kann die Beobachtung führen, daß gleiche Zellbestandteile sich den Vitalfarben gegenüber verschieden verhalten, je nachdem, ob sie in Ruhe oder durch Umweltfaktoren gereizt waren. Aus einer Mischung von Methylenblau und Neutralrot nehmen oft intakte Zellen den roten, geschädigte Zellen den blauen Farbstoff intravital auf.

R. E. Lg.

Bargmann, W.-Königsberg, **Zur Morphologie der Vitamin-C-Speicherung und -Ausscheidung in Niere und Leber.** (Zbl. inn. Med. **63**, 441, 1942.)

Vergleich der durch saures $AgNO_3$ (Giroud) entstehenden Silbergranula in Geweben von Fröschen, welche vorher Askorbinsäuregaben erhalten hatten, mit solchen von unbehandelten Kontrolltieren. Nur das bei ersteren hinzugekommene wird als Folge der Askorbinsäure in Rechnung gesetzt. „Das dem retikulo-endothelialen System angehörende Endothel der intertubulären Kapillaren, welches sich durch Bereitschaft zur Speicherung saurer kolloider Vitalfarbstoffe auszeichnet, beladet sich außerordentlich stark mit Vitamin C.“ Deshalb wird von Speicherung des letzteren gesprochen, obgleich W. Pfuhl (1938) wegen raschen Verschwindens eines Überschusses aus dem Organismus diesen Ausdruck hier nicht gelten lassen wollte. „Das Substrat der Vitamin-C-Reaktion ist im Golgi-Apparat sowie in granulären Zelleinschlüssen gegeben, welche wohl zum Teil der Golgi-Interna entsprechen. Nach Lösung des metallischen Silbers durch Ferrizyankalium findet man an Stelle der schwarzen Netze und Granula homogene Korpuskel, welche als eiweißartige Trägersubstanz angesprochen werden dürfen.“ [Da letzteres in der Deutung der Verteilungsart der Askorbinsäure eine wesentliche Rolle spielt, ist der Hinweis notwendig, daß das entstandene Ferrozyansilber nicht wie üblich durch Thiosulfat weggelöst wurde. Ref.]

[Besonders auf Grund seiner Beobachtungen bei der Silberimprägnation nach Cajal hat der Berichterstatter Anlaß gehabt, auf die Möglichkeit von Irreführungen aufmerksam zu machen, welche hier bei der nur optischen Untersuchung möglich sind. Das granuläre Silber fällt durch sein hohes Lichtabsorptionsvermögen auf. Es kann besonders in Hohlräumen, wie sie nach seiner Funktion wohl im Golgi-Apparat zu erwarten sind, bis zu dieser Größe wachsen. Tritt das elementare Silber dagegen in kolloider Form auf, wie das bei Anwesenheit reichlicher Schutzkolloide begünstigt wird, so kann eine ziemlich beträchtliche Menge desselben es vielleicht nur zu einer hellen Gelbfärbung bringen.] R. E. Lg.

Wolf-Heidegger, G., **Histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation des Vitamin C im Zentralnervensystem.** (Confinia Neurolog. **4**, 121, 1942.)

Erörterungen über die wahrscheinlich sehr große Bedeutung der Askorbinsäure für die Gehirnfunktion folgen sehr eingehende Schilderungen der Verteilung der Silberniederschläge nach der Imprägnation nach Giroud und Leblond in den Hirnzellen. Nur das Plasma enthält welche, der Kern ist frei. Nach Ansicht des Berichterstatters die Abbildung zu dem Satz: „In der Fasersubstanz des Gehirns wurde eine Reaktion in Gestalt von rhythmischen Ausfällungen (Liesegangschen Ringen) um die injizierten Gefäße beobachtet“, zu kritisieren. Denn diese rhythmische Fällung setzt eine Diffusion der Askorbinsäure voraus. Daraus kann auf eine Verlagerung geschlossen werden. Auch das ursprüngliche Freisein der Kerne wird dadurch fraglich. R. E. Lg.

Mirimanoff, M. A., **Dosierung und Lokalisation des Vitamin C in pflanzlichen Geweben.** (Rev. Cytologie **3**, 119, 1938.)

Die Reaktion mit saurem $AgNO_3$ nach Giroud ist nicht spezifisch für Askorbinsäure. Auch das in den Pflanzen enthaltene Tannin kann sie herbeiführen.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Ahrens, J.-Duisburg, **Die Preßstofflager des größten Walzwerkes der Welt.** (Kunststoffe **32**, 237, 1942.)

Bei einem 5,2 m Vierwalzen-Grobblechwalzwerk bis zu 165 t Gewicht wurde als Lagerwerkstoff Kunstharzpreßstoff eingebaut. Die Konstruktion dieser Teile wird an Hand zahlreicher Zeichnungen beschrieben. Es zeigte sich bereits nach mehrmonatlichem Betriebe, daß die Lager keinen übermäßigen Verschleiß aufwiesen und sich infolge der guten Schmierung nie heißgelaufen hatten. Es bestätigte sich die Erfahrung, daß Kunstharzlager sämtlichen Gleitlagern aus Nichteisenmetallen überlegen sind.

H. J. Orthmann.

Eßer, H.-Krefeld, **Prägung von Lederaustausch- und anderen Kunststoffen.** (Kunststoffe **32**, 243, 1942.)

Es wird ein ausführlicher Überblick über die verschiedenen Prägemaschinen, besonders den Kalander, zur Narbenerzeugung in Lederaustauschstoffen gegeben. Die Unterabschnitte der Arbeit behandeln: Arbeitsgeschwindigkeit, Walzenanordnung, -austausch, -herstellung und -gravierung. Ferner wird auf die aus elastischem Material hergestellten Walzen eingegangen und das Problem der Vorwärmung thermoplastischer Kunststoffe kurz behandelt.

H. J. Orthmann.

Brandenburger, K.-Ilmenau, **Temperaturregelung an elektrisch beheizten Kunstharzpreßwerkzeugen.** (Kunststoffe **32**, 247, 1942.)

Bei der Verarbeitung von Preßmassen ist zur

Erzielung eines einwandfreien Erzeugnisses oft eine auf wenige Grade genau arbeitende Temperaturregelung notwendig. Am Beispiel einer einfachen Preßform wird die zweckmäßigste Konstruktion der Beheizung erläutert und die Fehlerquellen der Temperaturregelung, infolge unsachgemäßen Einbaus des Wärmemeßinstrumentes aufgezeigt. Die meist zur Verwendung gelangenden Kontaktregler, wie: Schaltthermometer, Bimetallfühler und Thermoelemente werden kurz in ihren Eigenheiten und Anwendungsmöglichkeiten besprochen. H-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen für flache Teile.** (Kunststoffe **32**, 274, 1942.)

Es wird der Bau, Anordnung und Kühlung von Spritzgußformen für flache Teile mit und ohne Auswerfer behandelt. H-J. Orthmann.

Piganiol, P., **Azetylen und die Kautschukindustrie.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 189, 1942.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über die Herstellung und den Chemismus der sich vom Azetylen herleitenden Polymeren, wie den Butadienen, Polyenen, Vinylabkömmlingen (Polyvinylchlorid, Vinylazetat, Styrolen, Vinylaminen und Akrylnitrilen) gegeben. H-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Medizin und Chemie, Band IV, 1942. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie AG. 589 Seiten, mit 154 Abbildungen. (Berlin 1943, Verlag Chemie, G. m. b. H.) Preis geb. RM 24.—.

Auch der vorliegende 4. Band der I.G.-Abhandlungen zeigt die wunderbaren Erfolge, die durch eine enge Gemeinschaftsarbeit zwischen Vertretern zweier verschiedener Wissenschaften erzielt werden können und dauernd weiter erzielt werden. Namen wie Hörlein, Lautenschläger, Kikuth, Mauss, Mietzsch, Klarer, Domagk u. a. werden immer bewundernd genannt werden als kennzeichnend für die Fruchtbarkeit einer solchen geistigen Synthese. Die hier gesammelten 39 Abhandlungen erstrecken sich über ein sehr weites Gebiet: Chemotherapie, Pharmakologie, Hormonchemie, Vitaminchemie, Physiologische Chemie, Immunbiologie, Pathologie usw. Für den Nichtspezialisten sind besonders lehrreich die zwei zusammenfassenden Arbeiten von H. Hörlein „Über 30 Jahre chemotherapeutische Forschung auf tropenmedizinischem Gebiet", und von C. L. Lautenschläger „Über Forschung und Fortschritt in der Insulin-Therapie". Ebenfalls lehrreich und nachdenklich sind auch die mehrfachen Hinweise darauf, wie von ganz irrtümlichen Konstitutionsvorstellungen ausgehend durch rein induktive experimentelle Arbeit völlig unerwartete physiologische und medizinische Effekte gefunden und dann praktisch weiter entwickelt wurden, wobei wiederum konstitutionschemische Voraussagen oft genug versagten. Bekanntlich hat u. a. W. Schulemann, ebenfalls ein hervorragender Forscher auf diesem Gebiete, schon wiederholt auf diese bemerkenswerte Situation hingewiesen.

Auch der Kolloidchemiker findet ihn besonders Interessierendes z. B. in den Arbeiten von Lautenschläger und L. Middendorf. Eine sehr erwünschte protrahierte oder Depot-Wirkung des Insulins kann erzielt werden durch Koppelung des Insulins nicht nur mit Eiweiß-Zellprodukten wie Protamin oder auch mit Zink, sondern z. B. auch durch Zusatz synthetischer wasserlöslicher Hochpolymerer wie polym. Vinylalkohol. „Wesentlich ist, daß die (Zusatz-)Stoffe kolloid löslich sind und bei der Wasserstoff-Ionenkonzentration des Gewebes ein elektrokinetisches Potentialvorzeichen tragen, das dem des Insulins entgegengesetzt ist; es entsteht ein schwerlöslicher Insulinkomplex, der nach Applikation in das Subkutangewebe nur langsam aus dem gesetzten Depot resorbiert werden kann" (Lautenschläger). Kunststoff-Komplexe haben den Vorteil, klare Lösungen gegenüber den Suspensionen von Insulin-Protaminen zu ergeben. Es sind freilich relativ große, an sich aber unschädliche Kunststoff-Zusätze erforderlich.

Der Berichterstatter möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß in letzter Zeit mehrfach wieder das Adjektivum „kolloidal" statt „kolloid" im Schrifttum anzutreffen ist. Nach einem Hinweis in vorliegender Zeitschrift vor mehr als 30 Jahren war die erstere, sehr ungeschickte Form praktisch völlig außer Gebrauch gekommen. „Kolloidal" ist ein hybrider Pleonasmus, da „oid" und „alis" dasselbe bedeuten, auf Deutsch also zu übersetzen etwa mit „leimgleichähnlich". Wo. O. (Leipzig).

Die Thrombozyten des menschlichen Blutes und ihre Beziehung zum Gerinnungs- und Thrombosevorgang. Von Prof. Dr. A. Fonio und Dr. J. Schwendener. 8°. 130 Seiten, mit 112 Abbildungen. (Bern 1943, Medizinischer Verlag Hans Huber.) Preis RM 5.75.

Untersuchung der Gestalt und ihre vielfachen Veränderungen an Blutplasma, das chemisch (14proz. $MgSO_4$) ungerinnbar gemacht worden war. Der Einfluß der Blutplättchen auf die Dynamik des Gerinnens wird dagegen an einem auf $+1°$ C abgekühlten und dadurch zeitweise ungerinnbar gemachten Plasma verfolgt. Die vielen Dunkelfeldaufnahmen tragen zum Verständnis sehr bei.

„Der klassischen Blutlehre Alexander Schmidts machte nach anfänglicher allgemeiner Anerkennung die kolloidchemische Theorie eine Zeitspanne lang den Vorrang streitig, um dann ihrerseits wieder etwas in den Hintergrund zu treten". Gemeint ist mit letzterem das auch hier stark betonte Mitsprechen von Zellen. Denn als solche werden die Blutplättchen aufgefaßt. Da nun aber gesagt wird, daß die als Kerne angesprochenen Granula der Blutplättchen erst nach Zerfall des Zelleibes ihre zur Bildung der Fibrinnadeln führende Thrombokinase (die mit dem im Plasma gelösten Thrombogen unter Bildung von Thrombin reagiert) abgeben, so wird das Entscheidende doch nicht mehr von intakten Zellen ausgeführt, so daß die Kolloidchemie doch ihr Recht behält. Dem Protoplasma der Blutplättchen wird das Haften an kleinsten Rauhigkeiten des Präparatenglases zugeschrieben. Eine gleiche (thromboplastische) Wirkung haben die Rauhigkeiten einer lädierten Gefäßwand im Kreislauf, so daß damit die Beziehungen der Blutgerinnung zur Thrombose verständlich werden.

Eine mehr als zehnjährige Beschäftigung Fonios auf diesem Gebiete ist dem Buche sehr zu Nutzen gewesen. Nicht nur der Blutuntersucher, sondern auch der Kolloidforscher (besonders wenn er zwischen den Zeilen zu lesen versteht) werden daraus Wichtiges entnehmen. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von Prof. Dr. Hermann Ulich. Vierte neu bearbeitete Auflage. 8°. XVI, 329 Seiten mit 84 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Die 4. Auflage folgte der 3. bereits nach der Frist von einem Jahr, ein Zeichen dafür, wie sehr sich das Lehrbuch durchgesetzt hat! Es ist erweitert um eine kurze Besprechung des periodischen Systems. Im übrigen wurde der Text weiter sorgsam gefeilt und durchgesehen. Das Werk erscheint wie bisher als eine Leistung hoher Vollkommenheit.

Thiessen (Berlin-Dahlem).

Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Von Robert Weihrich-Kladno. (Bd. XXXI der Sammlung „Die Chemische Analyse", herausgegeben von Wilhelm Böttger, Hannover.) 3., umgearbeitete und erweiterte Auflage. XVI, 244 Seiten, mit 27 Abbildungen und 7 Tabellen. (Stuttgart 1942, Verlag von Ferdinand Enke.) Preis RM 18.—; geb. RM 19.60.

Unter den zahlreichen Büchern, die eine umfassende Darstellung der chemisch-analytischen Verfahren für die Eisen erzeugende und verarbeitende Industrie erstreben, sind diejenigen von besonderer Bedeutung, die in einheitlicher und leicht faßlicher Darstellung das Wesentliche mit bewährter Zuverlässigkeit bringen und es außerdem verstehen, auch das Interesse für die zu untersuchenden Stoffe zu wecken. Bereits bei der Besprechung der zweiten Auflage[1]) des Buches von Weihrich wurde darauf hingewiesen, daß Inhalt und Darstellung diesen Anforderungen gerecht wurden. Die dritte Auflage bringt nicht nur einige wichtige Verbesserungen, sondern auch neue Abschnitte, z. B. über qualitative Prüfverfahren für Wasserstoff und einige seltene Metalle sowie Ferrolegierungen. Der neue Abschnitt über die Rückgewinnung von einigen Reagenzien kommt einem dringenden Bedürfnis entgegen. Die Erweiterung der Schrifttumsangaben wird besonders der Lernende als eine willkommene Erleichterung empfinden. Die Fachgenossen würden es sehr begrüßen, wenn der Verfasser in einer Neuauflage zusammenfassend auf die so wichtige und oft strittige Frage der Analysenzeit und die technischen Möglichkeiten der Zeitverkürzung, besonders bei Analysen für Schmelzbetriebe, eingehen würde. Auch der neuen Auflage ist weite Verbreitung zu wünschen.

Naeser (Düsseldorf).

Thermochemische Untersuchungen der Klinkerbildung des Portlandzementes. Von Dr.-Ing. Harald Richter, Zementverlag Berlin-Charlottenburg 1942, 47 Seiten. Preis kart. RM 4.80.

Das Werk gliedert sich in folgende Kapitel: Apparatur und Meßtechnik, die Eichversuche, Lösungswärmen von Klinkermineralien und Einzelbestandteilen des Rohmehls, die Wärmetönung bei der Bildung von Klinkermineralien, die Bildungswärme von Portlandzementklinker, die Lösungswärmen der Rohmehlgemische in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. In diesem Rahmen wird ein zusammenfassendes Bild über die thermischen Vorgänge des Klinkerbrandes gegeben. Hierbei stützt sich die Mitteilung im wesentlichen auf eigene neue umfangreiche und sorgfältig ausgeführte Bestimmungen unter Heranziehung älterer Untersuchungen. Die Arbeit gipfelt in einer tabellarischen Zusammenstellung von Wärmetönungen von 20 Reaktionen innerhalb der Systeme $CaO/SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$. Diese Daten könnten noch ergänzt werden durch das Rothsche Ergebnis SiO_2 (Quarz) + $CaO \rightarrow CaSiO_3$ + 19,645 Cal. bei $t = 27°$ (vgl. auch Hüttig, Kolloid-Z. 99, 272, 1942). Der verlockende Versuch auf thermodynamische Fragestellungen überzugehen ist hier nicht unternommen.

„Werden die gefundenen Lösungswärmen der verschieden hoch gebrannten Rohmehle mit theoretischen Resultaten verglichen, so wird der Unterschied zwischen dem synthetischen und dem technischen Rohmehl besonders auffällig. Während das technische Rohmehl mit den Erwartungen über seine thermochemische Reaktion weitgehend übereinstimmte, reagierte das synthetische Rohmehl infolge der Abwesenheit von Flußmitteln trotz gleicher Dispersität nur träge und eignet sich daher wenig zum Vergleich mit theoretischen Lösungswärmen". Auch auf silikatchemischem Gebiet ist es vielfach recht schwierig, zu energetisch definierten Präparaten zu gelangen, gleichgültig, ob man die Ursachen der Verschiedenheiten als „Aktivierungen", „unvollkommene Gitterdurchbildungen", „irreversiblen Störstellen" oder ähnliches, aber untereinander hier Gleichbedeutendes bezeichnet. Daß diese Arbeit unter dem Protektorat von W. Eitel und O'Daniel entstanden ist, bürgt für ihre wissenschaftliche Gediegenheit.

G. F. Hüttig (Prag).

Die Explosivstoffe. Von Walter Kwasnik. 8°. 96 Seiten. (Köln 1942, Staufen-Verlag.) Preis brosch. RM 2.30.

Das kleine Werk versucht, das gesamte Gebiet der Sprengstoffchemie, gegliedert nach theoretischen Betrachtungen, Einzelheiten und den Besonderheiten der Meßmethoden auf diesem Gebiet, in einer kurzen Übersicht darzustellen, wobei nicht einmal große chemische Kenntnisse vorausgesetzt werden. Es wäre vielleicht besser gewesen, der großtechnischen Herstellung und den Ausgangsstoffen in einigen Zeilen gerecht zu werden, das hätte den Rahmen bei entsprechend kürzerer Erklärung der Begriffe Explosion und Detonation, die nicht ganz glücklich gegeben ist, nicht überschritten. Eine Abgrenzung der Explosion gegen die Detonation durch Angabe einer oberen Geschwindigkeitsgrenze ist deshalb nicht gut, weil ihre Geschwindigkeit sich fortlaufend steigert.

Der Verfasser hat die löbliche Absicht, einen Einblick in die Besonderheiten der Sprengstoffe zu geben, die jetzt wieder eine so große Bedeutung haben und immer mehr Menschen in ihrer furchtbaren Wirkung bekannt werden. In seinem Schlußwort weist er darauf hin, daß hinter der militärischen Bedeutung immer wieder die außerordentlichen Verdienste der Sprengstoffe auf kulturellem und zivilisatorischem Gebiet zurücktreten, die den Chemikern bei ihrer Entwicklung vorgeschwebt haben.

F.-K. Scheibitz (Berlin).

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Von Prof. Dr. A. Beythien. 3. verb. und erg. Auflage. 8°. XXIV, 624 Seiten mit 15 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 38.—, geb. RM 40.—.

In der Besprechung der 2. Auflage (1939) des vorliegenden Laboratoriumsbuches wies der Referent darauf hin, daß der „Beythien" in seiner Neuauflage zweifellos seinen bevorzugten Platz in den lebensmittelchemischen Laboratorien behaupten wird. (Kolloid-Z. 90, 128, 1940). Die Tatsache, daß bereits zwei Jahre später die Herausgabe der 3. Auflage notwendig wurde, bestätigt die Richtigkeit dieser

[1]) Kolloid-Z. 88, 116 (1939).

Auffassung. Gegenüber der 2. Auflage ist die Neubearbeitung in ihren Grundzügen unverändert geblieben; Verfasser beschränkte sich im wesentlichen auf die Ausschaltung bzw. verkürzte Wiedergabe veralteter Methoden und deren Ersatz durch genauere oder vereinfachte modernere Arbeitsweisen.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in folgende Hauptabschnitte: Fleisch — Wurstwaren — Fleischextrakt, Fleischpepton, Würzen — Fleischsaft — Fischwaren, Krebskonserven, Muscheln — Eier und Eikonserven — Milch und Milcherzeugnisse — Milchkonserven — Käse — Speisefette und Speiseöle — Getreidekörner und Leguminosensamen — Mehl, Grieß und andere Mahlprodukte — Brot und andere Backwaren — Teigwaren, Preßhefe — Gemüse und Wurzelgewächse — Frisches Obst und Trockenobst — Obstsäfte — Obstsirupe und Obstgelees — Obstkonfitüren und Marmeladen — Obstsüßmoste, Obstdicksäfte, Obstgetränke, Limonaden — Honig und Kunsthonig — Zucker und Zuckerwaren — Künstliche Süßstoffe — Bier — Wein — Branntweine und Liköre — Essig und Essigessenz — Gewürze — Kaffee und Kaffee-Ersatz — Tee — Kakao und Schokolade — Tabak — Wasser — Luft — Bedarfsgegenstände — Ausmittelung von Giften.

Alle diese Kapitel zeichnen sich durch Gründlichkeit, Sorgfalt und Übersichtlichkeit aus. Überall empfindet man die völlige Durchdringung des Stoffes durch den sachkundigen Bearbeiter, und es ist ein Genuß, auch ohne den Zwang einer späteren Anwendung der Verfahren sich in die Einzelheiten der Darstellung zu vertiefen. Dies gilt in hervorragendem Maße auch für den Kolloidchemiker, dessen besonderes Interesse eine große Zahl der beschriebenen Untersuchungsverfahren finden wird.

Die Ausführungen über die rechtliche Beurteilung sind der neueren Rechtsprechung angepaßt; in erster Linie sind wiederum die Vorschriften des Lebensmittelgesetzes und seiner Folgegesetze, ferner die noch in Kraft befindlichen Verordnungen und Anordnungen der Fachschaften zugrundegelegt worden; darüber hinaus haben aber auch die durch die Kriegsverhältnisse bedingten Abänderungen, Runderlasse und Verfügungen der letzten Zeit Aufnahme gefunden.

Ein solch ausgereiftes Laboratoriumsbuch wie der „Beythien" bedarf in seiner dritten Auflage keiner besonderen Empfehlung mehr. In den amtlichen Untersuchungsanstalten, in den Industrie-, Handels- und Wehrmachtslaboratorien ist es heute unentbehrlich und in allen Unterrichtsstätten unbestritten das führende Werk über die Untersuchung der Lebensmittel geworden. Dem Verlag gebührt Anerkennung und besonderer Dank dafür, daß er das Buch in einem Umfang von fast 650 Seiten und in so hervorragender, friedensmäßiger Ausstattung (holzfreies Papier) herstellen und herausgeben konnte.

R. Dietzel (Erlangen).

Nährstoff-, Kalorien- und Preis-Tabellen für die Nährwert-Kontrolle. Von Dr. Walter Facius. Im Auftrage des Institutes für Kochwissenschaft, Frankfurt a. M., herausgegeben von Ober-Reg.-Rat. Dr. Wilh. Ziegelmayer und Oberfeldapotheker Dr. Konrad Gemeinhardt. 8°. 115 Seiten. (Berlin 1942, Carl Heymanns Verlag.) Preis brosch. RM 6.—.

Das vorliegende Buch soll auf wissenschaftlicher Grundlage die Nährwert-Kontrolle in der Gemeinschaftsverpflegung bei Wehrmacht, Reichsarbeitsdienst, Polizei, Werk- und Lagerküchen, Krankenhäusern, Heimen, Schulen usw. aber auch bei der Einzelpersonen- und Familienernährung ermöglichen. Es gibt zu dem Zwecke einige Mustervordrucke für den Arbeitsapparat, die Nährwertübersicht mit Zahlenbeispielen, die Verpflegungsübersicht und die Karteikarte, um dann das „System Dr. Facius" eingehend zu beschreiben. 24 Nährstoff- und Kalorientabellen sowie 20 Preistabellen ermöglichen an der Hand näherer Erläuterungen für die wichtigsten Lebensmittel (Fette, Fleisch, Milch, Käse, Eier, Erzeugnisse aus Getreide, Obst, Gemüse, Kartoffeln, Speisezutaten) den Gehalt an Eiweiß, Fett, Kohlenhydraten und Kalorien für Mengen von 10—1000 g, mit Stufen von je 10 g zu entnehmen (bei Frischobst und -gemüse von 100—10000 g mit 100 g-Stufen), und auch ein Urteil über den Preis zu gewinnen. Die übersichtliche Anordnung des Stoffes wird dem Kreise der Interessenten die Arbeit wesentlich erleichtern.

A. Beythien (Dresden).

Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, besonders für Waschzwecke. Von Dr. C. H. Möllering und Dipl.-Ing. C. Lüttgen. 8°. 88 Seiten. (Stuttgart 1942, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis kart. RM 10.40.

Unter dem Namen „Mersol" sind seit einigen Jahren Waschrohstoffe bekannt geworden, die unter Benutzung außerordentlich einfacher Verfahren durch Sulfochlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Verfasser behandeln an Hand des zum großen Teil sehr schwer zugänglichen Schrifttums die Fragen der Sulfohalogenierung wie auch die Verseifung der Sulfohalogenide und die Weiterverarbeitung der Verseifungsprodukte, für die sich bekanntlich der Name „Mersolat" eingeführt hat. Im Vordergrund des Interesses steht die Verwendung der besprochenen Stoffe als Waschrohstoffe. Das entspricht durchaus der praktischen Bedeutung der Mersolate, die ihren großtechnischen Einsatz in erster Linie ihren guten waschtechnischen Eigenschaften verdanken und erst in zweiter Linie der zeitbedingten Rohstofflage. Andere Verwendungsgebiete, wie z. B. die in der Textilveredlung oder bei der Lederherstellung, werden ebenfalls kurz behandelt. Der erste Abschnitt des Buches berichtet über die Sulfohalogenierung und ihre Technik, der zweite über die Verseifung der Sulfohalogenide, über die Reinigung und Aufarbeitung der Verseifungsprodukte und über deren Eigenschaften. Wenn auch die Verfasser auf den acht Seiten, die sie diesem Abschnitt widmen, erstaunlich viel bringen, so möchte der Referent doch anregen, bei der nächsten Auflage den Abschnitt Verseifung einschließlich Reinigung und Eigenschaften der Verseifungsprodukte zu erweitern und zu ergänzen. Die meisten Leser und Käufer des Buches werden nahezu ausschließlich an diesem Abschnitt interessiert sein; denn sie haben als Hersteller von Fertigerzeugnissen mit dem Mersolat fertig zu werden. Auch das Verhalten der verseiften Sulfohalogenide (der Mersolate) in gemeinsamer Lösung mit Seife und anderen Waschrohstoffen wäre von besonderer praktischer Bedeutung. In diesem Abschnitt könnte die nächste Auflage auch auf die analytischen Methoden eingehen, die heute jeden Fachmann dieses Gebietes interessieren. Den größten Teil des Buches nimmt der Referatenteil ein, der — soweit der Referent es übersehen kann — erschöpfend ist. Jeder, der schon versuchen mußte, sich die schwer zugängliche Patentliteratur über die Mersolate zusammenzusuchen, wird das Buch dankbar zu schätzen wissen. Die Referate

der einzelnen Patentschriften sind so ausführlich, daß die Benutzung des Originals auch zum Nacharbeiten meist nicht nötig ist. Das umfangreiche Stichwortverzeichnis sowie das Patentnummern- und Namenverzeichnis erleichtern die Benutzung des Buches. Jäger (Frankfurt a. M.-S.).

Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge Heft 47.) I. Einführung und Allgemeiner Teil. Von Dr. Gerhard Peters-Frankfurt a. M. 143 Seiten, mit 80 Abbildungen. (Stuttgart 1942, Verlag von Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 9.40.

Wenn der Verfasser, ein alter und bewährter Fachmann auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung, in seiner Einführung schreibt, daß der Gesamtschaden, den die Schädlinge der deutschen Wirtschaft im Laufe eines Jahres zufügen, auf 1,5 Milliarden Mark mindestens zu beziffern ist, wenn er nicht sogar noch höher liege, so geht daraus die große Bedeutung der Schädlingsbekämpfung für unser Volksvermögen hervor. Dem vorliegenden Bändchen, das den ersten Teil des Werkes „Hochwirksame Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung" und die Einführung und den allgemeinen ersten Teil darstellt, wird noch ein zweiter Teil als sogenannter spezieller Teil folgen. Das Buch, das sich, wie auch das Heft 20 der Schriftenreihe, das im Jahre 1933 erschienen ist und über Blausäure zur Schädlingsbekämpfung handelt, an dieses anschließt, wendet sich an Chemiker, Biologen, Ärzte und Verwaltungsbeamten. Es ist aber darüber hinaus auch für den praktischen Schädlingsbekämpfer geschrieben und findet seine Ergänzung in dem Heft 31 der gleichen Schriftenreihe über „Chemie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung".

Mit Freude wird von den auf diesem Gebiete Tätigen festgestellt werden, wenn der Verfasser in seinem Vorwort schreibt: „Schädlingsbekämpfung ist eine Wissenschaft geworden, die Sachkenntnis und Gründlichkeit verlangt". Bei der Ausbildung der Schädlingsbekämpfer ist es deshalb nötig, Rüstzeug in der Hand zu haben, das es ermöglicht, einen Schädlingsbekämpferstand heranzubilden, der den modernen Ansprüchen gewachsen ist.

Der Verfasser geht nun in diesem allgemeinen Teil ein auf die Fragen der Großraumdurchgasung, wie z. B. der Schiffsentwesung, der Mühlendurchgasung, der Kasernen-, Baracken- und Krankenhäuserdurchgasung, der Kleinraumdurchgasung, wie der Wohnräume, um dann spezielle Vergasungsmöglichkeiten, wie die Begasungskammern, und die Eisenbahnentwesung zu besprechen. Besondere Kapitel sind der Getreideentkäferung, der Pflanzenquarantäne, den Freilandarbeiten und der Bekämpfung von Nagern gewidmet. Im 2. Abschnitt des allgemeinen Teils wird die Auswahl der Durchgasungsmittel nach chemisch-technischen Gesichtspunkten behandelt, die Form der Mittel, wie Gase, Dämpfe, Nebel usw., wobei auf die Molekularbeweglichkeit, Durchdringungsvermögen, Schwere, Dichte, Haftvermögen, Flüchtigkeit, Brennbarkeit und Explosionsgefahr eingegangen wird. Dieser 2. Abschnitt schließt mit einer Übersicht und Kritik der chemisch-technischen Eigenschaften von Gasen und Dämpfen zur Schädlingsbekämpfung. Der 3. Abschnitt behandelt die chemisch-biologischen Grundlagen der Schädlingsbekämpfung mit Gasen, wobei die Wahrscheinlichkeit des Abtötungserfolges, die Einteilung der gasförmig wirkenden Gifte nach Eintrittswegen und physiologischer Wirkung, Einwirkungszeit, Konzentration, Steigerung der Giftaufnahme, Müdigkeit und Gefährlichkeit, behandelt werden. In reichem Kurvenmaterial wird hier in diesem Kapitel eine Ergänzung zu dem vom Verfasser schon früher gegebenen Stoff „Chemie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung" gebracht, so daß diese beiden Bände sich gegenseitig ergänzen.

Ein Literaturverzeichnis dürfte dem Praktiker besonders willkommen sein; wie auch die schon früheren Arbeiten von Peters sind sie aus der Praxis für die Praxis geschrieben. Bei der Persönlichkeit Peters erübrigt es sich, lobende Worte zu finden. Das Buch entspricht einem Bedürfnis und erfüllt die gestellten Erwartungen.

H. Michael (Dresden).

Patent-Teil.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer (Krczil).
Behördlich aut. und patentamtl. beeideter Zivilingenieur für technische Chemie.

(Schluß)

C. Bleicherde-Kontakte.

Bei katalytischen Druckhydrierungen von kohlenstoffhaltigen Stoffen, insbesondere in der Gasphase, werden nach M. Pier, W. Simon, R. Becker und F. Stöwener[86]) gute Wirkungen dann erzielt, wenn man als Katalysatorträger solche Bleicherden in gequollenem Zustand verwendet, zu deren Überführung in den gequollenen Zustand bei Verwendung von Wasser von gewöhnlicher Temperatur als Quellungsmittel bei gewöhnlichem Druck eine Behandlung von mindestens einer Stunde erforderlich ist. Kontaktträger der genannten Art sind z. B. Floridaerde, Fullererde, Beidellit, Nontronit usw.

Nicht geeignet sind jedoch solche Bleicherden, die schon bei kurzer Berührung, z. B. Besprengen oder Tränken mit einer Flüssigkeit, eine gallertartige Masse bilden.

[86]) DRP. 707531, Brit. P. 466609, I. G. Farbenindustrie A. G.

Die Quellung der Bleicherde erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß sie mit Quellungsmitteln, wie Wasser, wässerigen Lösungen, niedrigmolekularen Sauerstoff enthaltenden organischen Flüssigkeiten, vorteilhaft bei erhöhtem Dampfdruck, insbesondere bei erhöhter Temperatur, behandelt werden.

Die Bleicherden werden mit der entsprechenden Flüssigkeit oder deren Dämpfen mindestens eine Stunde, zweckmäßig länger, z. B. 5 bis 30 Stunden, bei einer Temperatur, die unterhalb des Siedepunktes der betreffenden Flüssigkeit, zweckmäßig oberhalb 30° liegt, in Berührung gebracht, wobei zweckmäßig der zu quellende Stoff in der Flüssigkeit mechanisch bewegt wird. Man kann das Quellungsmittel aber auch bis nahe an die kritische Temperatur erhitzen und in der Nähe des kritischen Druckes arbeiten. Nach der Behandlung wird der Stoff von der Flüssigkeit abgetrennt und bei Temperaturen bis zu 100° oder darüber getrocknet. Die Bleicherde verliert zwar bei der Trocknung den größten Teil der anhaftenden Flüssigkeit wieder, behält jedoch die durch den Quellungsvorgang bewirkte erhöhte katalytische Wirksamkeit.

Die so hergestellten Stoffe werden als Katalysatorträger verwendet, indem auf diesen Stoffen durch Fällung Metallsalzniederschläge erzeugt werden. So können z. B. Oxyde, Sulfide, Halogenide oder Phosphorverbindungen von Molybdän, Wolfram, Uran, Rhenium, Zink, Chrom, Vanadin, Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn, Mangan, Titan, Blei oder Gemische dieser aufgebracht werden.

Eine deutsche Bleicherde wird bei etwa 100° unter beständigem Rühren 24 Stunden mit Wasser behandelt. Nach Abtrennung des Wassers wird die Bleicherde mit einer 10proz. Lösung von Ammoniumsulfowolframat getränkt, unter Luftabschluß getrocknet und bei 400° mit Wasserstoff behandelt. Der Gehalt des fertigen Kontaktes an Wolframidsulfid beträgt 10 Proz. Der zu Pillen gepreßte Katalysator wird in einem Hochdruckraum fest angeordnet. Leitet man über den Kontakt zusammen mit Wasserstoff unter 200 Atmosphären Druck bei 425° die Dämpfe eines Gasöls aus deutschem Rohöl, so erhält man nach Abkühlung der aus dem Ofen kommenden Dämpfe ein Produkt, welches 70 Proz. bis 185° siedendes Benzin enthält.

Benützt man dagegen an Stelle der gequollenen die gleiche, jedoch nicht vorbehandelte Bleicherde, ebenfalls mit 10 Proz. Wolframdisulfid, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ein Produkt mit nur 50 Proz. bis 185° siedenden Anteilen.

Verwendet man statt der erwähnten gequollenen Bleicherde durch Behandlung mit Wasser zur Quellung gebrachten natürlichen Bentonit von etwa folgender Zusammensetzung:

57 Proz. Kieselsäure,
23 Proz. Aluminiumoxyd,
Rest Eisen-, Kalzium-, Magnesium-, Kaliumoxyd und Wasser,

so erhält man ein Produkt, in dem nur 24 Proz. bis 185° siedendes Benzin enthalten ist.

Vor oder nach der Quellung mit Flüssigkeiten kann die Bleicherde auch noch einer Behandlung mit Fluor oder Fluorwasserstoff unterworfen werden.

VI. Dehydrierungs-Kontakte.

Zur thermischen Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen in Olefine mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl verwendet die Standard Oil Co.[87]) einen Katalysator, der aus einem innigen Gemisch eines Aluminiumoxyds und eines Metallchromits besteht; letzteres vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 25 Proz. Dieser Mischkontakt zeichnet sich neben hoher Festigkeit besonders durch leichte und schnelle Regenerierbarkeit aus.

Von J. C. Morrell und A. v. Grosse[88]) ist zur Dehydrierung von gasförmigen oder flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen ferner ein Mischkontakt vorgeschlagen worden, der aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure als Träger und geringen Mengen, z. B. 8 Proz., Zinnoxyd als aktivierender Komponente besteht.

Von oberflächenaktiven Stoffen können nach W. A. la Lande[89]) auch tonartige Adsorbentien, z. B. Fullererde, als Träger für Selen-Dehydrierungskontakte, verwendet werden. Man erhält solche zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen geeignete Kontakte, wenn man Fullererde mit reduzierbaren Selenverbindungen tränkt und anschließend das Selen durch ein Reduktionsmittel oder durch Hitze niederschlägt.

VII. Dehydrations-Kontakte.

Als Dehydrationskontakt bei der Überführung von Alkohol in Äthylen eignet sich besonders Aluminiumoxyd.

Ein solches Aluminiumoxydhydrat kann man auch erhalten, wenn man eine Natriumaluminatlösung mit Salpetersäure im Überschuß versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und die Suspension 20 Stunden bei etwa 25° der Reife überläßt[90]). Der gebildete Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.

VIII. Spaltkontakte.

A. Kohlehaltige Spaltkontakte.

Zum Spalten von Kohlenwasserstoffen werden neben Aktivkohle auch Verkokungsprodukte mineralischer Kohlen verwendet.

Nach F. Schick und E. Emilius[91]) eignen sich als Spaltkontakte solche Verkokungsrückstände beliebiger mineralischer Kohlen, die bei Temperaturen von nicht über 650° mit Wasserdampf unter Ausschluß von freiem Sauerstoff behandelt und dann weitgehend entascht werden.

Einen zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen geeigneten Katalysator kann man nach A. Mittasch und H. Zorn[92]) auch erhalten, wenn man in Abwesenheit von Sauerstoff flüchtige Verbindungen der dritten bis fünften Gruppe, besonders von Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon, Wismut, Bor, Zinn oder Silizium, auf Aktivkohle durch Erhitzen in feiner Verteilung niederschlägt.

B. Kieselgel-Spaltkontakt.

Zur Spaltung von Kohlenwasserstoffölen eignet sich auch Kieselgel.

---

[87]) Franz. P. 860803, Standard Oil Co.
[88]) USAP. 2212034, Universal Oil Products Co.
[89]) USAP. 2161066, W. A. La Lande.
[90]) Russ. P. 32498, I. N. Gluchow und W. A. Pokrowski.
[91]) DRP. 677188, Deutsche Erdöl A. G.
[92]) USAP. 1895764, I. G. Farbenindustrie A. G.

Nach M. Pier, W. v. Füner und G. Free[93]) ist zur Spaltung der genannten Verbindungen oder zur Druckhydrierung von Kohlen, Teeren usw. besonders ein Kieselgel geeignet, das über Siliziumhalogenid hergestellt wurde.

Dieses Kieselgel kann auch als Träger für andere katalytisch wirkende Stoffe verwendet werden; so können ihm während oder nach der Herstellung, in feuchtem oder getrocknetem Zustand katalytisch wirkende Stoffe, wie Verbindungen von Titan, Eisen, Nickel, Kobalt, Wolfram, Chrom, Molybdän, Vanadin oder Mangan, zugesetzt werden. Diese Verbindungen können im fertigen Katalysator, z. B. als Oxyde oder Sulfide, vorliegen. Man kann sie in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 15 Proz. zusetzen.

Einen Spaltkatalysator erhält man nach R. F. Marschner[94]) auch, wenn man frisch gefälltes Kieselgel mit etwa 0,5 bis 10 Proz. einer Borsalzlösung imprägniert, trocknet und die adsorbierte Borverbindung bis zu Bortrioxyd zersetzt.

Die Standard Oil Co.[95]) verwendet wieder als Spaltkatalysator ein mit Thoriumoxyd imprägniertes Kieselsäuregel.

Zwecks Herstellung dieses Kontaktes imprägniert man Kieselsäurehydrogel mit einer Thoriumsalzlösung, die etwa 0,05 bis 1 Mol je Liter enthält, bei einem p_H-Wert der Lösung von 1 bis 4.

Als Spaltkatalysator, besonders für die Dampfphasenspaltung, eignen sich auch Massen, die man durch Imprägnieren von wasserhaltigen Gelen von Kieselsäure mit 5 bis 50 Proz. Berylliumsalzen, berechnet als Oxyd im fertigen Katalysator, erhält[96]). Diese Kontakte zeichnen sich durch geringe Koksbildung bei der Spaltung aus.

C. Aluminiumoxyd-Spaltkontakte.

An Stelle von Kieselsäuregel kann man bei dem vorbeschriebenen Verfahren auch Tonerdegel mit 5 bis 50 Proz. Berylliumsalzen, berechnet als Oxyd im fertigen Kontakt, als Spaltkatalysator verwenden[97]).

Bei Spaltreaktionen kann man Aluminiumoxyd auch als Träger für die von A. Mittasch und H. Zorn[98]) angegebenen und bereits erwähnten Wasserstoffverbindungen von Metallen der dritten bis fünften Gruppe des periodischen Systems benützen.

Einen geeigneten Kontakt erhält man z. B., wenn man ein durch Zersetzung von Magnesiumsilizid mit Salzsäure erhaltenes Gemisch von Wasserstoff und Siliziumwasserstoff bei 500° über Aluminiumoxyd leitet. Hierbei wird auf dem Aluminiumoxyd elementares Silizium abgeschieden.

D. Silikat-Kontakte.

Sehr gute Spaltwirkungen werden auch mit bestimmten Aluminiumhydrosilikaten, vor allem mit Bleicherden, Fullererde, Bentonit usw., erzielt.

Diese Bleicherden werden zweckmäßig vor ihrer Verwendung als Spaltkatalysatoren einer Vorbehandlung oder Veredlung unterzogen.

Für die thermische Umwandlung von organischen Stoffen, wie die Spaltung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, die Druckhydrierung von Teeren, Mineralölen usw., verwenden M. Pier, W. Simon und P. Jacob[99]) als Katalysatoren oder Träger mit Fluor oder Fluorwasserstoff vorbehandelte Bleicherde, Fullererden, Bentonit usw.

Diese Behandlung mit Fluor oder Fluorwasserstoff erfolgt bei Temperaturen unterhalb 500° nur so lange, daß eine Ätzung der Masse erfolgt. Dabei ist es vorteilhaft, die Silikate vorher mit Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, bei erhöhter Temperatur zu behandeln.

Nach der Behandlung können die Bleicherden mit einer Lösung einer katalytisch wirksamen Metallverbindung getränkt werden. Die so hergestellten Kontakte werden dann vorzugsweise mit Wasserstoff oder Halogen- bzw. Schwefelwasserstoff nachbehandelt.

Von der I. G. Farbenindustrie A. G.[100]) sind ferner als Spaltkatalysatoren solche Bleicherden vorgeschlagen worden, die mit Metallsalzlösungen von Metallen der zweiten bis achten, besonders der zweiten oder siebenden Gruppe des periodischen Systems, imprägniert und anschließend durch Auswaschen von den wasserlöslichen Anteilen befreit wurden. Durch dieses Auswaschen wird die Spaltwirkung der Kontakte erhöht.

Als Katalysatoren für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen hat F. H. Blunck[101]) auch Boraluminsilikate vorgeschlagen. Diese sollen 0,1 bis 40 Proz. Borsäureanhydrid enthalten und ein Verhältnis von Borsäureanhydrid zu Aluminiumoxyd von 1:100 bis 50:1 aufweisen.

Man erhält derartige Katalysatoren, wenn man wasserhaltiges Kieselgel mit Lösungen von Bor- und Aluminiumsalzen tränkt, dann trocknet und entwässert. Man kann auch vor dem Trocknen die nicht adsorbierten Mengen von Bor- und Aluminiumsalzen aus dem Kieselgel entfernen.

E. Kieselsäuregel-Tonerdegel-Spaltkontakte.

Als Spaltkatalysatoren eignen sich besonders Mischgele aus Kieselsäure und Tonerde, die gegebenenfalls noch aktivierende Zusätze enthalten können.

Die Herstellung dieser Spaltkatalysatoren kann durch gleichzeitige Fällung beider Gele, durch Niederschlagen der einen Komponente auf das fertig vorliegende andere Gel oder durch Vermischen beider Gele erfolgen.

Nach dem ersteren Verfahren kann man einen aus Kieselgel und Aluminiumhydroxyd bestehenden Spaltkontakt erhalten, wenn man eine Natriumaluminatlösung mit einer Wasserglaslösung vermischt und mit Ammoniak fällt[102]).

Die Standard Oil Development Co.[103]) verwendet ein solches Mischgel, das man durch Ver-

[93]) DRP. 695925, I. G. Farbenindustrie A. G.
[94]) USAP. 2230464, Standard Oil Co.
[95]) Franz. P. 862163, Standard Oil Co.
[96]) Franz. P. 865622, Standard Oil Development Co.
[97]) Franz. P. 865622, Standard Oil Development Co.
[98]) USAP. 1895764, I. G. Farbenindustrie A. G.
[99]) DRP. 659925, I. G. Farbenindustrie A. G.
[100]) Ital. P. 385428, I. G. Farbenindustrie A. G.
[101]) USAP. 2206021, Standard Oil Co.
[102]) Franz. P. 847515, Universal Oil Products Co.
[103]) Franz. P. 50720, Standard Oil Development Co.

mischen einer Wasserglaslösung mit einer sauren Aluminiumsalzlösung unter sofortiger Ausfällung eines Gelgemisches, Trocknen und Erhitzen erhält.

Für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen ist besonders ein Gelgemisch aus Kieselsäure und Tonerde geeignet, das eine scheinbare Dichte von 0,4 bis 0,8 besitzt[104]).

Zur Herstellung eines solchen Katalysators vermischt man z. B. eine Wasserglaslösung von 12° Bé, die ein Verhältnis von Natriumoxyd zu Kieselsäure wie 1 zu 3,5 aufweist und der man noch je Liter 3,3 g Natriumhydroxyd zugesetzt hat, mit einer Lösung von krist. Aluminiumsulfat, die 113,5 g Sulfat und zusätzlich 35 g Schwefelsäure im Liter enthält. Man läßt bis zur Abscheidung des Hydrogels stehen, zerkleinert das Hydrogel, wäscht erst mit Ammoniak, dann mit Wasser alles Alkali aus und erhitzt auf etwa 426°. Der Katalysator zeichnet sich durch eine besonders gute Regenerierfähigkeit aus.

Nach späteren Angaben der gleichen Firma[105]) sollen die vorstehend angeführten Lösungen von Wasserglas und Aluminiumsulfat in solchen Mengen vermischt werden, daß das Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde etwa 10:1 beträgt. Der so erhaltene Kontakt gibt hohe Ausbeuten an klopffestem Benzin und läßt sich leicht regenerieren.

Nach dem zweiten Verfahren stellt die Universal Oil Products Co.[106]) Spaltkatalysatoren dadurch her, daß sie ein Kieselsäuresol mit einer Natriumaluminatlösung vermischt und das Tonerdegel dann mit Ammoniak fällt.

Zur Spaltung von Kohlenwasserstoffölen oder zur Druckhydrierung von Teeren oder Mineralölen sind nach M. Pier, W. v. Füner und G. Free[107]) solche Mischgele geeignet, die man erhält, wenn man Siliziumhalogenid mit einem Tonerdesol vermischt. Man verfährt dann beispielsweise so, daß man z. B. Siliziumtetrachlorid mit einem nichtwässerigen Verdünnungsmittel, z. B. Alkohol, Äther, vermischt und die Mischung mit einem Tonerdesol, das aus einer Aluminiumsalzlösung durch Zugabe von Ammoniak und gegebenenfalls Peptisation erzeugt werden kann, zusammenbringt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und gegebenenfalls mit Ammoniak behandelt. Das gefällte Produkt wird dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend auf 200° und gegebenenfalls langsam auf 400 bis 800° erhitzt.

Von den auf vorbeschriebene Weise hergestellten Mischgelen werden zweckmäßig solche verwendet, deren Kieselsäuregehalt zwischen etwa 30 und 70 Proz. oder zwischen 82 und 96 Proz. liegt.

Diesem Mischkontakt können katalytisch wirkende Stoffe der früher angegebenen Art oder andere oberflächenaktive Kontakte, wie Aktivkohle, Grude, Bleicherde oder Bauxit, zugesetzt werden.

Nach dem bereits erwähnten Verfahren der Standard Oil Development Co.[108]) verfährt man bei der Bereitung eines Spaltkontaktes wieder in der Weise, daß man eine Aluminiumverbindung, die leicht in das Oxyd übergeht, mit wasserhaltigem Kieselsäuregel vermischt und das Gel dann entwässert. Wichtig ist hierbei, daß die Zumischung zu dem Kieselsäuregel erfolgt, so lange dieses sich noch im Stadium des Hydrogels befindet. Die Kieselsäuremenge soll dabei das 2- bis 20fache des Aluminiumoxyds, vorzugsweise das 10- bis 15fache, betragen.

Zur Herstellung von Spaltkatalysatoren der genannten Art geht man vorzugsweise von Kieselsäuregelen mit einer scheinbaren Dichte von 0,4 bis 0,8 aus[109]). Ein diesem Kieselsäuregel entsprechendes Hydrogel wird mit einem zersetzlichen Aluminiumsalz, z. B. Aluminiumnitrat, vermischt und das Gemisch erhitzt, bis das Hydrogel in ein wasserfreies Gel und das Aluminiumsalz in Aluminiumoxyd übergeht. Das Verhältnis von Aluminiumoxyd zu Kieselsäure soll im fertigen Katalysator 1 zu 8 bis 20 betragen. Diese Katalysatoren zeichnen sich besonders durch gute Widerstandsfähigkeit gegen Überhitzungen aus.

Von A. Voorhies jr.[110]) ist ferner ein Mischgel als Spaltkontakt vorgeschlagen worden, das eine scheinbare Dichte von mehr als 0,5, besonders zwischen 0,6 und 0,7, aufweisen soll.

Zur Herstellung eines solchen Kontaktes imprägniert man ein Kieselsäurehydrogel mit einer Aluminiumsalzlösung, besonders Aluminiumnitratlösung, und erhitzt bis zur Zersetzung des Aluminiumsalzes.

Das Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminiumoxyd soll zwischen 2,5 und 40 zu 1 liegen.

Solche aus Kieselsäuregel und Tonerdegel bestehende Spaltkatalysatoren werden durch etwa 1 Proz. von Metalloxyden, besonders von Chrom, Molybdän, Wolfram oder Uran, bzw. durch Zusatz von 0,1 Proz. von Metalloxyden, wie Magnesiumoxyd, Kadmium-, Vanadium-, Zirkon-, Zinn-, Mangan- oder Eisenoxyd, aktiviert[111]).

Man stellt diese Kontakte her, indem man ein Kieselsäuregel mit Aluminiumsalzen und den Aktivierungsstoffen imprägniert, trocknet und zur Zersetzung der Salze erhitzt.

Man erhält gegenüber den nicht aktivierten Kontakten eine höhere Benzinausbeute bei geringerer Gasbildung.

Spaltkontakte mit guter Spaltwirkung können auch erhalten werden, wenn man die einzeln dargestellten Gele miteinander vermischt.

So werden z. B. hochwirksame Spaltkontakte erhalten, wenn man gefälltes Aluminiumhydroxyd mit frisch gefälltem Kieselgel vermischt, das Gemisch auf etwa 15 Proz. Wasser trocknet, dann mahlt und schließlich bei 425 bis 540° kalziniert[112]). Diese Gemische müssen aber möglichst alkalifrei sein.

Nach H. S. Bloch und Cj. L. Thomas[113]) erhält man auch einen Kontakt, insbesondere für Spaltpro-

---

[104]) Franz. P. 851354, Standard Oil Development Co.

[105]) Franz. P. 852416, Ital. P. 372579, Standard Oil Development Co.

[106]) Franz. P. 847515, Universal Oil Products Co.

[107]) DRP. 712504, I. G. Farbenindustrie A. G.

[108]) Franz. P. 852416, Ital. P. 372579, Standard Oil Development Co.

[109]) Ital. P. 373719, Standard Oil Development Co.

[110]) USAP. 2230552, Franz. P. 864283, Standard Oil Development Co.

[111]) Franz. P. 862098, Standard Oil Development Co.

[112]) Franz. P. 847515, Universal Oil Products Co.

[113]) USAP. 2216262, Universal Oil Products Co.

zesse, wenn man zu der Aufschlämmung eines Aluminiumhydroxyds in Wasser weniger als 10 Proz. Kieselsäuregel hinzufügt, gut rührt und zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man und trocknet teilweise bei etwa 148°. Die erhaltene Masse wird dann geformt und bei 482° vollständig getrocknet.

Einen Tonerde- und Kieselsäuregel enthaltenden Spaltkontakt stellt schließlich die Standard Oil Development Co.[114]) auch dadurch her, daß sie Aluminiumoxyd mit wasserhaltigem Kieselsäuregel vermischt und das Gemisch entwässert. Die Kieselsäuremenge soll das 2- bis 20fache, vorzugsweise das 10- bis 15fache, betragen.

F. Silikat-Tonerde-Spaltkontakte.

Tonerdegel gibt auch zusammen mit Bleicherden wertvolle Spaltkontakte.

Einen solchen Mischkontakt erhält man, wenn man Aluminiumsilikate zunächst mit einer Säure aufschließt, bis ein Verhältnis von Silizium zu Aluminium von mindestens 5:1 erreicht wird[115]). Anschließend wird der Kontakt durch Zumischen von aktiver Tonerde, zweckmäßig von Tonerdegel, aktiviert, worauf dann das Gemisch bei etwa 540° entwässert wird.

G. Regenerieren von Spaltkontakten.

Beim Spalten von kohlenstoffhaltigen Stoffen scheiden sich im Laufe des Spaltprozesses Kohlenstoff oder hochmolekulare Kohlenstoffverbindungen ab, die ein Zurückgehen der katalytischen Wirkung des Kontaktes zur Folge haben.

Erreichen die auf den Spaltkatalysatoren niedergeschlagenen kohlenstoffhaltigen Abscheidungen etwa 2 bis 5 Proz. vom Gewicht des Kontaktes, so ist bereits die Wirkung des Katalysators ganz erheblich eingeengt.

Zur Wiedererlangung der katalytischen Aktivität müssen diese kohlenstoffhaltigen Abscheidungen von der Kontaktoberfläche wieder entfernt werden. Dies erfolgt gewöhnlich durch oxydativen Abbau vermittels sauerstoffhaltiger Gase bei höheren Temperaturen.

R. S. Voss[116]) führt diese Regenerierung mit Spaltkatalysatoren durch Oxydation mit Luft bei etwa 4 bis 7 Atm. aus. Hierdurch wird die Regenerierung wesentlich verkürzt. Um eine Schädigung des Kontaktes durch übermäßige Temperatursteigerung zu vermeiden, müssen Druck und Durchsatz der Oxydationsluft aufeinander abgestimmt werden.

A. Voorhies jr.[117]) verwendet zur Verbrennung von organischen Ablagerungen ein Gas, das weniger Sauerstoff als Luft enthält und vollkommen trocken ist. Die Temperatur soll mindestens während eines Teiles der Regeneration zwischen 1200 und 1600° F gehalten werden.

Pulverförmige Spaltkontakte, die zur Spaltung von Kohlenwasserstoffölen in der Dampfphase dienten, werden nach einem Verfahren der Standard Oil Development Co.[118]) unter Suspension in oxydierenden Gasen bei so hohen Temperaturen, unter 650°, regeneriert, daß die Oxydation des abgelagerten Spaltkokses schnell erfolgt. Während der Regeneration werden die Gase mit dem Katalysator durch enge Rohre geleitet, die zur Abführung der Regenerierwärme von einer Kühlflüssigkeit umgeben sind. Anschließend werden die Gase in Zyklonapparate vom Katalysator getrennt und diese in einem kolonnenartigen Turm mit inerten Gasen zur Entfernung der letzten Reste sauerstoffhaltiger Gase nachgespült.

P. E. Kuhl[119]) führt die Regenierung von erschöpften Spaltkontakten, z. B. aktivierten Bleicherden, nach dem Abbrandverfahren so aus, daß die Verbrennungsfront im Gegenstrom zu den das Oxydationsmittel tragenden Gasen fortschreitet. Um diese Arbeitsweise durchzuführen, wird zunächst das teerhaltige Niederschlagsmittel an einem Ende der Reaktionskammer entzündet und dann das die Verbrennung unterhaltende sauerstoffhaltige Gas am anderen Ende der Kammer, und zwar mit einer zur Entzündung der Niederschläge nicht genügenden Temperatur, eingeführt. Diese Gase wandern durch den noch warmen Katalysator, werden hierbei vorgewärmt und erlangen die Verbrennungstemperatur erst bei Erreichung der Flammenzone, so daß eine weitere Steigerung der Temperatur leicht zu vermeiden ist. Bei dieser Arbeitsweise bewegt sich also die Brennzone durch den Katalysator im Gegenstrom zu den die Verbrennung unterhaltenden lufthaltigen Gasen.

Um bei der Regenerierung von Spaltkatalysatoren einerseits die Regenerierungstemperatur möglichst hoch wählen zu können und so eine schnelle Oxydation der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen zu erzielen und andererseits zu hohe Temperaturen, die die Aktivität der Katalysatoren schädigen, zu vermeiden, bläst man die Katalysatoren nach einem anderen Regenerierverfahren[120]) mit großen Mengen inerter Gase und setzt nur periodisch Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase zu. Hierbei ist der Sauerstoffgehalt der Gase der Empfindlichkeit des zu regenerierenden Katalysators anzupassen. Ebenso ist darauf zu achten, daß manche Katalysatoren, wie Hydrosilikate, geschädigt werden, wenn ihnen bei der Regenerierung zuviel Wasser entzogen wird. Man muß dafür für einen entsprechenden Wasserdampfteildruck Sorge tragen. Bei der anschließenden Abkühlung auf Spalttemperatur muß der Wasserdampfteildruck rechtzeitig wieder herabgesetzt werden, da sonst zuviel Wasser am Kontakt adsorbiert bleibt.

Kontakte aus synthetischen Kieselsäuregelen, die bei der Spaltung von Mineralölen ihre Wirksamkeit verloren haben, werden durch Oxydation mit Luft von den die Aktivität hemmenden kohlenstoffhaltigen Ablagerungen befreit. Hierzu soll eine Oxydationsluft verwendet werden, die verhältnismäßig wenig Wasserdampf enthält, jedenfalls nicht über 15 Vol.-Proz. Wasserdampf[121]). Durch eine solche weitgehende

---

[114]) Franz. P. 852416, Ital. P. 372579, Standard Oil Development Co.

[115]) Franz. P. 850607, Standard Oil Development Co.

[116]) USAP. 2167698, Houdry Process Corp.

[117]) USAP. 2215305, Standard Oil Development Co.

[118]) Ital. P. 385490, Standard Oil Development Co.

[119]) DRP. 715198, Franz. P. 851190, Brit. P. 512404, Standard Oil Development Co.

[120]) Franz. P. 845541, Brit. P. 511659, Ital. P. 367750, Standard Oil Development Co.

[121]) Franz. P. 852415, Ital. P. 372120, Standard Oil Development Co.

Ausschaltung von Wasserdampf wird ein allmähliches Erlahmen der Kontakte durch häufiges Regenerieren verhindert. Bei diesem Verfahren ist es deshalb nicht zweckmäßig, die Oxydationsluft, besonders zu Beginn der Regenerierung, mit Wasserdampf zu verdünnen.

Als inerte Verdünnungsgase hat man auch verschiedentlich die bei der oxydativen Regenerierung anfallenden Abgase vorgeschlagen. Diese werden nach J. W. Bertetti[122]) vor der Rückleitung von korrodierenden Anteilen befreit.

Bei den Regenerierverfahren, bei denen die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen durch im Kreislauf geführte sauerstoffhaltige Gase abgebrannt werden, steigt bei gleichbleibendem Sauerstoffzusatz zu dem rückgeführten Gas gegen Ende des Verfahrens der Sauerstoffgehalt im Kreisstromgas immer mehr an. Diese Sauerstoffzunahme kann man nach L. S. Kassel[123]) dadurch verhindern, daß man die den Katalysator verlassenden Gase abbläst und dafür von außen inerte Gase dem Kreisstrom zusetzt.

G. E. Liedholm[123]) bläst die im Kontakt verbliebenen Öldämpfe mit freien Abgasen der Regenerierung aus, worauf weiterhin solche Abgase im Kreislauf durch den Kontakt geleitet werden unter Zusatz von soviel Luft oder Sauerstoff, daß sauerstofffreie Abgase erhalten werden. Anschließend bläst man wieder mit inerten Abgasen, worauf der Katalysator erneut verwendet werden kann.

Bei diesem Verfahren sollen die Regeneriergase mit großen Strömungsgeschwindigkeiten von mindestens 30 Liter je Stunde und Liter Kontaktraum durch den Katalysator geleitet werden. Auch muß bei einem Überdruck von mindestens 1 Atm., vorteilhaft etwa 8 Atm., gearbeitet werden. Hierdurch wird auch die zur Gasförderung notwendige Pumpenarbeit erniedrigt.

Wenn die Kontakte gegen eine vollständige Entwässerung empfindlich sind, muß auch für einen entsprechenden Wasserdampfteildruck im Gas gesorgt werden.

Als Verdünnungsmittel für die Verbrennungsluft verwendet A. Voorhies jr.[124]) ein Verbrennungsgas, das weniger als 10 Proz. Wasserdampf enthält.

Ein besonderes Verfahren ist zur Regenerierung solcher als Spaltkatalysatoren benützten Aluminiumsilikate erforderlich, die etwa 0,5 bis 1 Proz. Eisen, Nickel, Kupfer, Chrom oder Mangan enthalten. Diese erschöpften Kontakte werden nach E. J. Houdry[125]) zunächst mit Wasserstoff oder Dampf behandelt, wodurch die Sulfide in Metalle oder Oxyde übergeführt werden. Darauf werden die erschöpften Kontakte mit Luft regeneriert. Nach vollendeter Regenerierung werden die Oxyde wieder durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Sulfide übergeführt.

IX. Reformieren von Benzinen.

Zum Reformieren von olefinhaltigen Benzinen verwendet die Universal Oil Products Co.[126]) Mischkatalysatoren aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd, die gegebenenfalls einen Zusatz von Zirkonoxyd enthalten. Man erhält diese Kontakte durch Fällung, Befreiung von letzten Alkalimengen und Kalzinieren.

Man arbeitet bei Temperaturen von 260 bis 482° und Drucken bis zu 70 Atm. und Durchsätzen von 0,5 bis 5 Vol.-Proz. flüssigen Benzins je Stunde und Liter Kontakt.

Die reformierten Benzine zeichnen sich gegenüber solchen, die mit anderen, besonders mit alkalihaltigen Katalysatoren, erhalten wurden, durch besonders niedrige Bromzahlen aus.

V. Komarewsky[127]) behandelt die Benzine bei 400 bis 500° über Katalysatoren, die aus 65 Proz. Aluminiumoxyd, 30 Proz. Chromoxyd und 5 Proz. Nickel bestehen. Zur Herstellung dieses Kontaktes werden 175 Teile krist. Chromnitrat und 375 Teile krist. Aluminiumnitrat mit überschüssigem Natriumhydroxyd zu Aluminat und Chromlösung umgesetzt und die Lösung mit 35 Teilen Nickelnitrat und 400 Teilen Ammoniumnitrat unter Rühren versetzt, wodurch die Hydroxyde des Aluminiums und Chroms gefällt werden. Diese werden getrocknet, bei 200 bis 450° entwässert und gegebenenfalls mit Wasserstoff bei diesen Temperaturen reduziert.

Besonders klopffeste Benzine werden mit aus solchen Oxyden oder Hydroxyden, besonders von Aluminium und Chrom, erhalten, die aus den gefällten Hydrogelen durch eine besondere Entwässerung erhalten werden[128]).

Die Entwässerung erfolgt durch Auskochen der noch feuchten Gele bei Temperaturen unter 150° mit organischen Lösungsmitteln, die nicht in Wasser löslich sind, z. B. Toluol, besonders vorteilhaft setzt man außerdem noch ein mit Wasser lösliches Lösungsmittel, wie Azeton oder Alkohol, zu. Bei dem Auskochen muß dafür gesorgt werden, daß das Lösungsmittel nicht verdampft. Man erhitzt daher am Rückflußkühler. Diese Behandlung wird bis zu einem restlichen Wassergehalt von 20 bis 55 Proz. durchgeführt, worauf man weiter bei Temperaturen oberhalb 300°, besonders zwischen 350 und 650°, in Gegenwart von Wasserstoff oder inerten Gasen entwässert. Diese Kontakte ergeben höhere Aromateaausbeuten als solche, die unmittelbar nach der Fällung durch Erhitzen über 300° entwässert wurden.

---

[122]) USAP. 2215868, Pan American Refining Corp.

[123]) USAP. 2225402, Shell Development Co.

[124]) USAP. 2215304, Standard Oil Development Co.

[125]) USAP. 2129693, Houdry Process Corp.

[126]) Ital. P. 385238, Universal Oil Products Co.

[127]) USAP. 2203825, Universal Oil Products Co.

[128]) Ital. P. 385855, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Dezember-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Weghofer, Dr. H., Odertal/OS., Eichendorffstr. 10.

Heinze, Siegfried, Chemiker, Forst-Lausitz, Bahnhofstraße 1—3.

Durch H. Pallmann und H. Erbring:

Jaag, Dr. Eduard, Betriebschemiker der Seifenfabrik Gebr. Schnyder & Co., A. G., Biel (Schweiz).

Tagesnachrichten

Aachen. Direktor Dr.-Ing. habil. C. Schwarz, Berlin, wurde zum Honorar-Professor der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Hochschule Aachen ernannt.

Berlin. Dr. phil. nat. habil. H. O'Daniel, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Dozent für Mineralogie und Kristallographie an der Technischen Hochschule, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Dr.-Ing. habil. F. Tödt, Dozent für Zuckertechnologie an der Universität Berlin, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Breslau. Dozent Dr. phil. habil. F. Bopp wurde in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität die Vertretung des Faches Theoretische Atom- und Kernphysik übertragen.

Dresden. Dr. F. Peters, planmäßiger Assistent am Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden, z. Z. Oberleutnant und Adjutant, wurde mit dem EK. I ausgezeichnet.

Freiburg (Br.). Dr. R. Mecke, Freiburg (Br.), o. Prof. für Theoretische Physik, wurde zum Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität ernannt.

Göttingen. Dr.-Ing. habil. F. Fehér, Dozent für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität Göttingen berufen.

Greifswald. Der apl. Prof. Dr. phil. habil. M. Kohler wurde zum a. o. Prof. für theoretische Physik an der Universität Greifswald ernannt.

Innsbruck. Dr. phil. habil. R. Steinmaurer, Dozent für Physik an der Universität, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Königsberg. Prof. Dr. W. Nicolaisen, Direktor des Pflanzenbauinstituts der Universität Königsberg, wurde zum o. Prof. für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung ernannt.

Leipzig. Dr. A. Scheunert, o. Prof. für Physiologie und physiologische Chemie und Direktor des Veterinär-Physiologischen Instituts der Universität Leipzig, wurde zum Präsidenten der Reichsanstalt für Vitaminforschung und -prüfung ernannt.

Stockholm. Prof. Dr. H. v. Euler-Schelpin, welcher am 15. 2. 1943 seinen 70. Geburtstag beging, wurde mit der Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft ausgezeichnet.

Straßburg. Der apl. Prof. Dr. Finkelnburg ist zum a. o. Prof. unter Übertragung des Lehrstuhles für Experimentalphysik ernannt worden.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Die NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie E. V. wurde am 21. Juni 1942 als Nachfolgerin der bisherigen Fachgruppe Chemie des NSBDT. in Frankfurt a. M. in einer feierlichen Sitzung im Ratsherren-Sitzungssaal des Römers gemäß der vom Reichswalter NSBDT., Reichsminister Professor Speer, Herrn Staatsrat Dr. Schieber gegebenen Weisung gegründet. Zum Leiter der NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie E. V. wurde Staatsrat Dr. Walther Schieber vom Reichswalter NSBDT. berufen. Der NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie, die die Aufgabe hat, die wissenschaftlich-technische Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiete der Chemie zu steuern, gehören zur Zeit an:

als NDBDT.-Mitglieder führender Fachverband:

Verein Deutscher Chemiker E.V.

als Arbeitskreise:

Deutsche Chemische Gesellschaft,
Deutsche Bunsen-Gesellschaft E.V.,
DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.,
Deutsche Gesellschaft für Mineralölforschung,
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft,
Deutscher Verband für Schweißtechnik und Azetylen E.V.,
Gesellschaft für Korrosionsforschung und Werkstoffschutz E.V.,
Technisch-Wissenschaftliche Vereinigung des Brauerei- und Mälzerei-Gewerbes,
Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands E.V.,
Verein Deutscher Färber E.V.
Verein Deutscher Kalkwerke E.V.,
Verein Deutscher Lebensmitteltechniker,
Verein Deutscher Zuckertechniker,
Kolloid-Gesellschaft,
Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Die NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie hat ihren Sitz in Frankfurt a. M. Ihre vorläufige Anschrift lautet (bis zur Fertigstellung des Hauses der Chemie in Frankfurt a. M., Bockenheimer Landstraße 10): Bismarckallee 25, Ruf: 70511.

Der Leiter der NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie E. V., Staatsrat Dr. Walther Schieber, hat im Einvernehmen mit der Reichswaltung für die NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie E. V. folgende Berufungen ausgesprochen:

Zum 1. Senator: den Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft Professor Dr. Richard Kuhn, Heidelberg. — Zum 1. Kurator: den Vorsitzenden des Vereins Deutscher Chemiker E. V., Direktor Dr. Heiner Ramstetter, Westeregeln, Bez. Magdeburg. — Zum Kämmerer: Direktor Dr. Fritz ter Meer, Frankfurt a. M. — Zum Direktor: Dr. Herbert Bretschneider, Frankfurt a. M.

Die Aufgaben der NSBDT.-Reichsfachgruppe Chemie sind im einzelnen in einer vom Reichswalter NSBDT., Reichsminister Professor Speer, veranlaßten und genehmigten Denkschrift über den „Aufbau der wissenschaftlichen und technischen Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiete der Chemie" zusammengefaßt, über die nach ihrem Erscheinen noch besonders berichtet werden wird.

Mit Nachdruck sei hervorgehoben, daß selbstverständlich auch Nichtchemiker Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft sein und werden können.

Jahresabschluß für 1942
der Kolloid-Gesellschaft.

Die Prüfung des Kassenabschlusses und der Vermögenslage der Kolloid-Gesellschaft für das abgelaufene Geschäftsjahr 1942 erfolgte auch diesmal wieder durch die Herren Professoren Dr. A. Simon und Dr. E. Manegold (Dresden) am 2. März 1942.

Aus nachstehender abgekürzter Aufstellung ist für jedes Mitglied der Kolloid-Gesellschaft das Ergebnis dieser Kassenprüfung zu ersehen.

Ein ausführlicher Bericht über die Einnahmen und Ausgaben sowie über die Vermögenslage der Gesellschaft wurde mit dem Vermerk der Prüfer Herrn Professor Dr. Wo. Ostwald, Leipzig, als dem 1. Vorsitzenden der Gesellschaft, übermittelt.

Bilanz.

Vermögen			Schulden	
Kassenkonto:				
Kassenbestand 1. 1. 1942	RM 1 999.26		Vorausbezahlungen	RM 771.—
Gesamteinnahmen	„ 3 114.64			
	RM 5 113.90		Gesamtvermögen	„ 11 548.05
Gesamtausgaben	„ 3 412.25	RM 1 701.65		
Wertpapier zum Kurs vom 31. 12. 1942		„ 10 222.—		
Außenstände		„ 395.40		
		RM 12 319.05		RM 12 319.05

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Prüfungsnotiz der Revisoren:

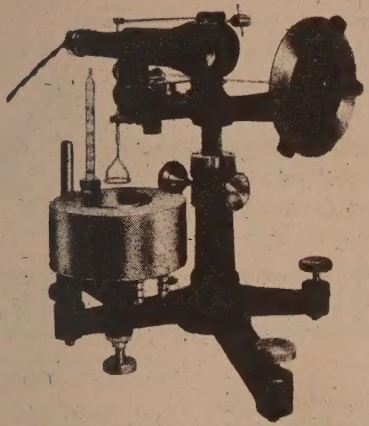
Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

Dresden, den 2. März 1943. gez A Simon, E. Manegold.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss Gertigstraße 31

Die Elastizität eines Lackes

ergibt sich am deutlichsten aus der hohen Beanspruchung des Schuhleders, für dessen Überzugslack gerade die

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

- Type E 1440, E 1160 und E 950

weiteste Verwendung gefunden haben. Überall dort, wo man auf die elastischen Eigenschaften eines Lackes besonderen Wert legt, sollte man zurückgreifen auf die Lackrohstoffe der

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main) 20

Zur Verhütung und Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich **das hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hautelweiss und milden pflanzlichen Oelen hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in den SATINA-Spritzflaschen oder -Spendern.

Hautschutzpräparate: SATINA-Creme und SATINA-Hautmilch
beide Präparate enthalten das Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch HEINRICH MACK NACHF., ULM A. D.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

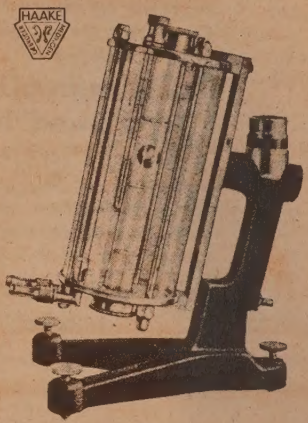
Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin



HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Das führende Absolutzähigkeitsmessgerät

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe, spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
ING. KARL BEHNSEN & CO.
GROSSAUHEIM BEI HANAU.

Collodiumwolle

für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit

Celluloidfabrik Speyer

Kirrmeier & Scherer

Speyer a. Rh.

Emil Paßburg und Berthold Polack

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

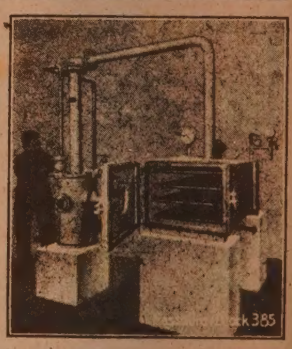
Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie - Laboratorien** unentbehrlich



Vakuum-Trockenschrank mit Oberflächen-Kondensator.

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinsamer Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen.

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE. KREFELD

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A	Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten
Kieselgel Sorte Em	Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung
Kieselgel Sorte Ee	Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen
Kieselgallerte	Als Grundlage für Salben und Pasten
Kieselgel feinst pulverisiert	Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

Filed fln' Stacks

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

Feste staubförmige Stoffe in nahezu kolloidem Zustand zu versetzen, ermöglicht die Schwingvermahlung mit der Schwingmühle „Vibratom". Fast sämtliche Rohstoffe kommen hierfür in Betracht: Mineralien, Erzeugnisse der chemischen Industrie, Metalle, Farben usw. Nach Vorzerkleinerung des Mahlgutes auf Korngrößen unter 1 mm, möglichst auf 0,5 mm, kann die Feinstvermahlung trocken oder naß erfolgen, wobei die verhältnismäßig kurze Mahldauer durch nasse Mahlart weiter beschleunigt wird. Für alle Betriebserfordernisse sind Mühlentypen von 6 bis 250 Ltr. Nutzinhalt vorhanden. Die kleinen Labor-Schwingmühlen mit 0,3 Ltr. Nutzinhalt, von denen rund 1000 geliefert wurden, schafften bei vielen Großbetrieben die Voraussetzung für Betriebsumstellungen auf diese neue Schwingvermahlung. Verlangen Sie die Druckschriften und lassen sie sich von unseren Fachkräften beraten.

Schwingmühle ‚Vibratom'

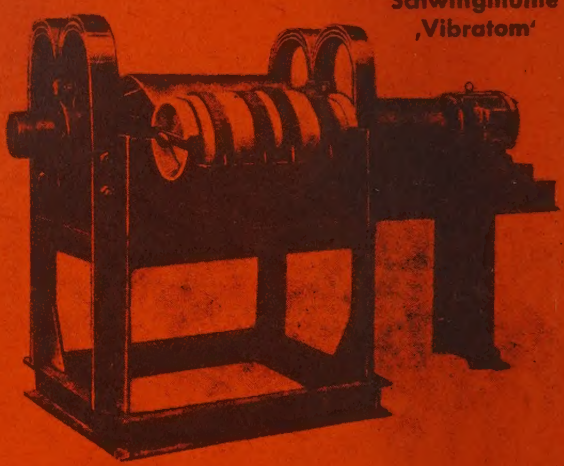


Abb.: Betriebsmühle mit 6 Ltr. (4 Mahlgefäße je 1,5 Ltr.) Nutzinhalt. Ferner lieferbar: größere Betriebsmühlen von 20, 50 bis 250 Ltr. Nutzinhalt und Labor-Mühlen von 0,3 Ltr. Nutzinhalt.

SIEBTECHNIK GMBH · MÜLHEIM-RUHR

59-13-102-8